



**Maria da Silva Relvas Estudo da luminescência de nanopartículas de
ZnGa₂O₄:Cr³⁺ produzidas por Ablação por Laser
Pulsado em Meio Líquido**



Maria da Silva Relvas **Estudo da luminescência de nanopartículas de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ produzidas por Ablação por Laser Pulsado em Meio Líquido**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro, Professora Associada com Agregação, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e coorientação da Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Doutora Maria Rosa Nunes Soares, Bolseira de Pós-Doutoramento do I3N, Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação, Aveiro.

Apoio financeiro do FEDER através do programa COMPETE 2020 e da FCT – Fundação portuguesa para a Ciência e Tecnologia através dos projetos UID/CTM/50025/2013

cofinanciado por

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Dedico este trabalho aos meus pais e irmã.

o júri

presidente

Prof. Doutor Luís Rino
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Prof^a. Doutora Katharina Lorenz
Investigadora no IPFN, Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico, Lisboa

Prof^a. Doutora Teresa Monteiro
Professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço à Universidade de Aveiro, ao Departamento de Física e ao laboratório associado I3N, que disponibilizaram todas as condições técnicas necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço às Professoras Teresa Monteiro e Florinda Costa e à Doutora Rosa Soares por toda a preocupação, dedicação, ajuda e empenho na orientação deste trabalho.

Agradeço à Doutora Rosário Soares pelo auxílio nas análises de XRD, à Eng.^a Marta Ferro as imagens de TEM e ao Doutor Nuno Ferreira pelo auxílio na parte experimental do trabalho.

Agradeço ao Lino o gosto pela matemática, ao António Carlos o interesse pela física, à Olívia pela perseverança, à Mariana pelo sorriso e à Fátima sempre incansável.

Obrigada Carlos pelo carinho, amizade, paciência, apoio, preocupação e picuinhice.

Obrigada Tiago pelas fotografias.

Obrigada às Ritas, Tiago, Edgar, Renato, Roberto, André, Adriana, Jennifer, Zé, Custódio, Ramalho, Célia e Ana Sofia por me receberem de braços abertos, pela amizade e apoio.

Obrigada Carina, Sarinha, Joantina, Jota, Tiago e Cristovão, companheiros do sul.

Obrigada Carla, Bárbara, Cristiana, Diogo, Vítor e Hélder, amigos de sempre.

Obrigada avós, tios e primos pela companhia de uma vida.

palavras-chave

Galato de zinco; crômio trivalente; luminescência persistente; nanopartículas; biomarcadores; ablação por laser pulsado em meio líquido.

resumo

As técnicas de imagiologia estão atualmente bem presentes no cotidiano do diagnóstico e estudo de processos biológicos. Os métodos espectroscópicos, como a fluorescência, são dos mais promissores para estas técnicas. Comparativamente aos marcadores biológicos utilizados hoje em dia as nanopartículas inorgânicas com luminescência persistente constituem uma alternativa viável permitindo aumentar a sensibilidade na detecção. Um dos materiais que apresenta propriedades óticas adequadas para este propósito é o galato de zinco, ZnGa_2O_4 , dopado com crômio trivalente. Em particular, a luminescência persistente na região espectral do vermelho/infravermelho próximo reportada neste material é de interesse para imagiologia biológica. Para estas aplicações são requeridos materiais à escala nanométrica. Neste sentido diversas técnicas físicas e químicas têm sido exploradas para a produção destas nanopartículas.

Neste trabalho, a técnica de ablação por laser pulsado em meio líquido foi utilizada com sucesso para a produção de nanopartículas de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, em solução, utilizando como alvo pastilhas cerâmicas do mesmo material produzidas por reação no estado sólido.

Os alvos precursores são constituídos por uma fase maioritária de espinela cúbica de galato de zinco e uma fase minoritária de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Estas fases mantiveram-se presentes nas nanopartículas produzidas por ablação e apresentam morfologia de poliedros e nanopartículas de tamanho mais reduzido no galato de zinco, e agulhas na gália.

O estudo da luminescência revelou comportamentos semelhantes nas nanopartículas e nos alvos precursores. É observada uma emissão vermelha intensa do ião crômio trivalente, à temperatura ambiente, a qual é preferencialmente observada sob excitação com radiação no ultravioleta. Estudos de luminescência resolvida no tempo permitiram identificar que a luminescência persiste após duas horas e quarenta e quatro minutos depois de removida a excitação. Os resultados obtidos revelam-se bastante promissores para a aplicação das nanopartículas produzidas em biomarcadores luminescentes. Além disso, o desvio dos máximos das bandas de emissão para menor energia observado com o aumento da temperatura, abre a possibilidade da aplicação destas nanopartículas em termómetros, permitindo a monitorização da temperatura a nível celular e mostrando a potencial multifuncionalidade destas nanopartículas.

keywords

Zinc gallate; trivalent chromium; persistent luminescence; nanoparticles; biomarkers; pulsed laser ablation in liquid medium.

abstract

Imaging techniques are present in everyday diagnosis and study of biological processes. The spectroscopic methods, such as fluorescence, are some of the most promising with respect to these techniques. Compared to biological markers used nowadays, persistent luminescent inorganic nanoparticles are a viable alternative allowing increased sensitivity in the detection. A material that has appropriate optical properties for this purpose is zinc gallate, ZnGa_2O_4 , doped with trivalent chromium. For these applications, materials at the nanoscale are required. The reported persistent luminescence of this material in the spectral region of red/near infrared is of particular interest for biological imaging. In this sense several physical and chemical techniques have been explored for the production of these nanoparticles.

In this work, the pulsed laser ablation technique in liquid medium was successfully used for the production of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanoparticles in aqueous solution, using as targets ceramic pellets of the same material produced by solid state reaction.

The targets are constituted by a majority phase of cubic spinel zinc gallate and a minority phase of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. These phases remained present in the nanoparticles produced by ablation: polyhedral particles as well as reduced size nanoparticles were attributed to zinc gallate, and needles morphology to gallium oxide.

The luminescence study revealed similar behaviour in nanoparticles and targets with an intense red emission, characteristic from the trivalent chromium, visible at room temperature, which is preferentially observed under ultraviolet excitation. Time resolved luminescence studies allowed to see that the luminescence persists for at least two hours and thirty minutes after removing the excitation light. The results prove to be very promising for the application of the produced luminescent nanoparticles as biomarkers. Furthermore the red shift of the emission bands maxima with increasing temperature offers the possibility to use these nanoparticles in thermometers, allowing monitoring the temperature at cellular scale and showing the potential of these nanoparticles multifunctionality.

Índice

Capítulo I.	Introdução e organização da tese	1
Capítulo II.	Estrutura e propriedades do ZnGa_2O_4	7
Capítulo III.	Luminescência e luminescência persistente	13
Capítulo IV.	Ablação laser na produção de nanopartículas	19
Capítulo V.	Secção Experimental	23
Capítulo V.i.	Técnicas de produção da pastilha e NPs	23
Capítulo V.ii.	Técnicas de caracterização estrutural e morfológica da pastilha e NPs	24
Difração de raios-X - XRD		24
Espectroscopia de Raman		25
Microscopia Eletrónica de Varrimento - SEM		26
Microscopia Eletrónica de Transmissão - TEM		26
Capítulo V.iii.	Técnicas de caracterização ótica da pastilha e NPs	27
Capítulo VI.	Descrição e análise de resultados experimentais	29
Capítulo VI.i.	Caracterização estrutural	29
Difração de raios-X - XRD		29
Espectroscopia de Raman		29
Capítulo VI.ii.	Caracterização morfológica.....	31
SEM.....		31
TEM		32
Capítulo VI.iii.	Caracterização ótica	33
Capítulo VII.	Conclusões e possível trabalho futuro	45
Bibliografia		47

Capítulo I. Introdução e organização da tese

As técnicas de imagiologia estão presentes no quotidiano do diagnóstico e estudo de processos biológicos desde que pela primeira vez os raios-X foram empregues no diagnóstico médico. A evolução das técnicas de imagiologia tornou-as particularmente importantes no que diz respeito ao diagnóstico e prevenção de doenças, assim como na análise de processos biológicos. Para a compreensão aprofundada destes processos é necessário usar instrumentos de medida que permitam essa análise a uma escala micro e nanométrica refletindo deste modo o nível intracelular e molecular.

No âmbito dos processos teranósticos, os quais combinam simultaneamente processos de diagnóstico e terapia ¹, uma das vias para o diagnóstico consiste na utilização de métodos espectroscópicos, dos quais se destaca a fluorescência. Esta tem sido vastamente utilizada na caracterização de biomarcadores, usando como agentes ativos corantes orgânicos como o vermelho do Nilo ou Dil ². Os corantes orgânicos são simples de obter, permitem técnicas de análise não destrutivas e informação dinâmica *in situ*. Contudo, estes apresentam também algumas desvantagens entre as quais a extinção da luminescência do corante aquando da interação com alguns componentes das células ³.

Nas últimas décadas tem-se assistido a grandes avanços científicos e tecnológicos nas áreas das nanociências e nanotecnologias. Esta evolução tecnológica atinge vários setores entre os quais o fabrico de novos materiais com múltiplas funcionalidades. Os mesmos apresentam maior eficiência de luminescência, brilho e fotoestabilidade e têm sido vistos como alternativas credíveis na substituição dos corantes orgânicos para serem utilizados como potenciais elementos de diagnóstico e terapêutica.

Entre os nanomateriais mais estudados para as finalidades supramencionadas encontram-se os designados pontos quânticos de semicondutores (do inglês *Quantum Dots*-QD; materiais 0D), que correspondem a sistemas nos quais o confinamento dos portadores de carga ocorre nas três direções espaciais, e que devido a estes efeitos de confinamento quântico, apresentam elevada eficiência da luminescência excitónica com baixas perdas devido a fenómenos não radiativos. Em particular os nanocristais de semicondutores de CdS e CdSe sintetizados pela via coloidal têm sido vastamente investigados para vários tipos de aplicações entre as quais a sua potencial utilização em biomarcadores ⁴. Em conformidade com o efeito de confinamento quântico, estes nanomateriais exibem espectros de absorção e emissão que são quase imagens no espelho com máximos de absorção e emissão sintonizáveis em função do tamanho médio das partículas. Deste modo, reduzindo o tamanho das partículas, é possível varrer uma vasta gama de comprimentos de onda de emissão que, no caso do CdSe, pode ir desde o infravermelho próximo (NIR) ao ultravioleta (UV) ⁵. Comparativamente aos corantes orgânicos e para além da elevada eficiência quântica, uma das grandes mais-valias deste tipo de nanomateriais consiste na elevada largura de banda da absorção e no facto do espectro de emissão ser mais estreito, apresentando larguras a meia altura (as designadas FWHM, do inglês *full width at half maximum*) da ordem das dezenas a centenas de meV. Este comportamento espectral permite a monitorização de processos distintos simultaneamente ⁵. Materiais com estas dimensões apresentam áreas superficiais superiores aos volumes geométricos e, consequentemente, os efeitos de superfície assumem um papel relevante na aplicação destes materiais a vários contextos, entre os quais, os que ocorrem em sistemas

nanoestruturados funcionalizados (ex. polímeros, etc.) incorporados em sistemas biológicos como sondas de seletividade específicas (ex. na liberação controlada de fármacos e sondas fluorescentes). Neste último caso, refira-se por exemplo, que foram recentemente reportados trabalhos na literatura nos quais a variação da quantidade de glucose pode ser analisada através do desvio do máximo de luminescência ³ ou o controle da quantidade do íon Na^+ através da variação de intensidade luminosa ⁶. Uma das restrições ao uso destas nanoestruturas está nos métodos limitados que existem para as conseguir fazer entrar no citoplasma das células. A investigação em nanomateriais e nanocompósitos tem sido maioritariamente focada em estudos realizados *in vitro* enquanto na transposição para condições intracelulares reais e mais complexas nem sempre têm tido tanto sucesso ³. Características como estabilidade, dispersão de tamanho, morfologia, carga superficial e toxicidade das nanopartículas (NPs) e nanocompósitos assumem um papel particularmente relevante para a utilização com sucesso destes nanomateriais nestas aplicações. Destas características destaca-se a questão da citotoxicidade destes compostos, que com estudos ainda não conclusivos vem sendo analisada com muito cuidado ⁷.

No âmbito das aplicações em nanomedicina, as nanopartículas de metais nobres têm também assumido um papel de relevância. Devido à excitação coletiva dos eletrões livres na superfície, estas nanopartículas exibem uma banda de ressonância de plasmões, cujo comprimento de onda de absorção pode ser sintonizado através do controlo do tamanho, forma e grupos funcionais na superfície das nanopartículas ⁸. Em particular, as nanopartículas de ouro apresentam toxicidade reduzida relativamente aos QD de semicondutores, podendo também ser produzidas em solução coloidal, além de serem facilmente incorporadas em células vivas. Apesar da relativa baixa toxicidade a mesma pode ganhar importância dependendo da dosagem e tempo de uso.

A superfície dos vários tipos de nanomateriais pode ser modificada pela adsorção de vários tipos de moléculas. As nanopartículas funcionalizadas são importantes no desenvolvimento de agentes específicos para diagnóstico e tratamento, permitindo por exemplo o transporte e subsequente liberação de fármacos que possibilitam o tratamento de células de forma individualizada ao contrário dos tratamentos habituais, cuja ação (e consequências) se estende a todo o tipo de células (doentes ou saudáveis). Entre estas capacidades de reconhecimento adicionais que são conferidas aos nanomateriais encontra-se a possibilidade da funcionalização dos mesmos com moléculas fluorescentes e/ou centros óticamente ativos nas nanoestruturas permitindo através de medidas óticas não invasivas a monitorização de processos de tráfego associados à célula ^{7,9}. Como a monitorização é feita em tecidos biológicos é necessário ter em atenção qual a janela de excitação e emissão do material marcador para evitar, por um lado, a fluorescência dos tecidos (autofluorescência) e, por outro, garantir que estes são transparentes à radiação incidente/emitada (janela ótica biológica - Figura 1), dois fatores que podem comprometer a relação sinal-ruído na imagem. Este é um dos problemas que ocorre em NPs de quelatos de európio embebidas em materiais celulares, cuja emissão vermelha do íon lantanídeo ocorre fundamentalmente sob excitação ultravioleta (excitação para $\lambda < 405 \text{ nm}$) que possui, por um lado, uma baixa profundidade de penetração nas amostras e, por outro, promove simultaneamente a luminescência dos tecidos orgânicos ^{7,9}.

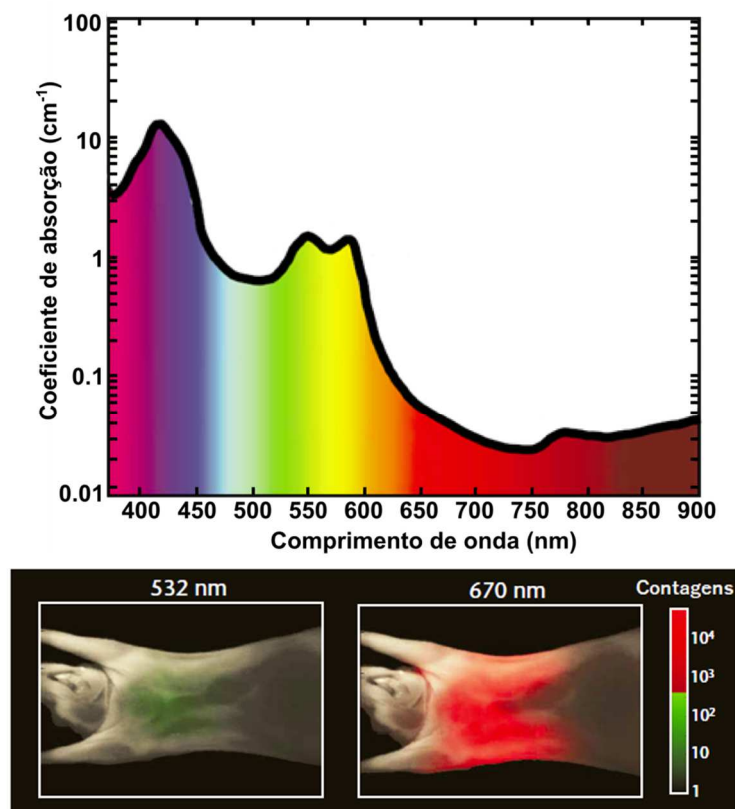


Figura 1: Acima, espectro que traduz a dependência do coeficiente de absorção do tecido biológico com o comprimento de onda da radiação incidente. Abaixo, imagem que revela a transmissão de luz com diferentes comprimentos de onda através de um corpo animal. Adaptado de ¹⁰.

Para evitar este tipo de problemas utiliza-se frequentemente o processo de excitação com fótons de baixa energia de modo a gerar fótons de elevada energia (em inglês *upconversion*), recorrendo normalmente à dopagem/codopagem de nanopartículas com iões lantanídeos ¹¹⁻¹³. Este fenómeno apresenta um excelente potencial para bioimagem, sendo a emissão dos iões lantanídeos utilizada como agente de contraste para estudos *in vitro* e *in vivo*. Contudo, este processo não linear de emissão requer, frequentemente, a utilização de intensidades de excitação elevadas conduzindo a danos nos tecidos e efeitos de saturação da luminescência ^{7,9}.

Em ambos os casos descritos acima um problema que se apresenta é a necessidade da excitação dos materiais que compõem as sondas quando os mesmos já estão dentro do corpo animal, o que impõe um controlo muito específico dos comprimentos de onda de excitação e emissão do composto para se obter uma eficiência máxima no processo.

Uma aproximação alternativa de elevado potencial no caso da imagiologia ótica tem sido desenvolvida nos últimos anos. Esta baseia-se na utilização de NPs que exibem características de luminescência persistente ^{7,9,14-17}. Neste caso, as nanopartículas são óticamente excitadas previamente à sua incorporação *in situ* nos tecidos/animais em investigação, e a sua biodistribuição é monitorada em tempo real durante minutos ou horas sem recurso a excitação adicional, evitando assim o problema de autofluorescência dos tecidos e da transparência dos mesmos à radiação de excitação ^{9,18}. Em particular, esta tecnologia baseia-se na produção de nanopartículas que emitem na região NIR com longos tempos de vida, com um mecanismo baseado no armazenamento da energia de excitação e cuja emissão de fótons de baixa energia vai

sendo libertada durante vários minutos ou horas ⁹. O fenómeno da luminescência persistente (também designado por *afterglow*) é conhecido desde o início do século XX e tem sido vastamente utilizado em várias aplicações, como por exemplo em sinalização de emergência, indicações de segurança, sinais de tráfego e na indústria de brinquedos ^{18,19}. Contudo, a aplicação do fenómeno às bioaplicações baseadas na emissão de nanopartículas é relativamente recente ^{9,17,20,21}.

O primeiro trabalho a relatar a potencialidade de materiais com luminescência persistente como sondas para bioimagem foi apresentado em 2007 utilizando o composto $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,9}\text{Si}_2\text{O}_6$ (conhecido pela sigla CZMSO) cuja dopagem com iões Eu^{3+} , Dy^{3+} , Mn^{2+} permite um espectro de emissão centrado a ≈ 690 nm e cujo largo espectro de excitação se situa na zona do ultravioleta (UV) (entre os 200 e os 450 nm). Neste trabalho foram produzidas NPs utilizando o método de sol-gel e após excitação com lâmpada UV as NPs foram inseridas no sistema vascular de um rato onde puderam ser detetadas até uma hora após a injeção ¹⁶.

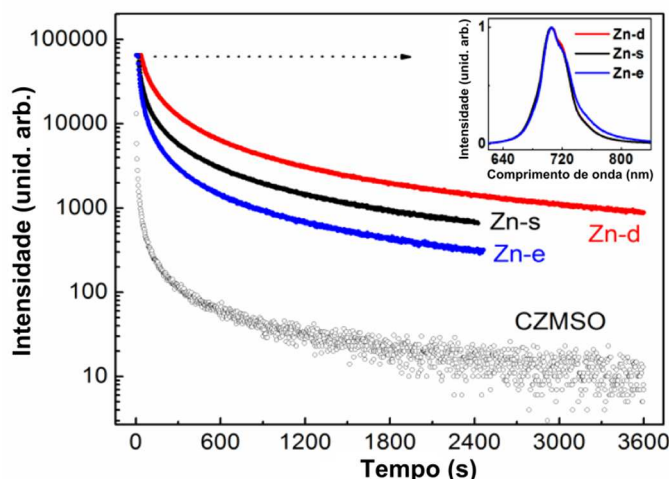
Tipicamente, os materiais utilizados nestes estudos são matrizes óxidas intencionalmente dopadas com iões lantanídeos e/ou iões metais de transição e a produção das nanoestruturas recorre fundamentalmente à síntese por reação de estado sólido, métodos químicos como o sol-gel ¹⁶, síntese hidrotérmica ²⁰ ou a um grupo sequencial de processos baseados em reações químicas muitas vezes conjugados com métodos mecânicos ²².

No âmbito da aplicação das nanopartículas com luminescência persistente em bioimagem as de maior interesse são aquelas que emitem na janela de transparência biológica (600 nm a 1300 nm) ou seja, na região vermelho/ infravermelho próximo ^{23,24}.

Em 2011 Bessier *et al.* relataram as propriedades de luminescência persistente na matriz óxida de galato de zinco dopada com o ião do metal de transição crómio ($\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) ²⁵. Nesse trabalho foi realizado um estudo das propriedades luminescentes em função de diferentes razões Zn/Ga, e os autores demonstraram que apesar de serem registadas pequenas variações no espectro de fotoluminescência, este apresenta-se com um tempo otimizado para as amostras com concentração deficiente em Zinco ($\text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_4$) ²⁵ (Figura 2).

Os resultados obtidos no trabalho referido são promissores, obtendo-se um tempo de emissão aproximadamente igual a uma hora depois da fonte de excitação ter sido desligada. Ainda assim, outros estudos já mostraram que este tempo pode ser prolongado recorrendo à modificação da matriz ZnGa_2O_4 através da inserção de Germânio (Ge) na proporção $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$. Este trabalho permitiu a deteção de emissão prolongada durante 360 horas com a ajuda de um equipamento de visão noturna ^{26,27}.

Além da ativação da luminescência persistente através da excitação primária com radiação ultravioleta, estudos recentes como o reportado por Sharma *et al.* mostraram a capacidade de estimular a emissão de radiação por parte do galato de zinco dopado com crómio através da sua excitação com comprimentos de onda de 977 nm que, estando ainda dentro da janela biológica, permite ser usada como fonte de excitação externa ao corpo, fazendo com que a emissão das partículas dentro do sistema biológico seja muito mais alargada ²¹.



Zn-d: $\text{Zn}_{0,99}\text{Ga}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_4$

Zn-s: $\text{ZnGa}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_4$

Zn-e: $\text{Zn}_{1,01}\text{Ga}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_4$

CZMSO:

$\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,9}\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ²⁵

Figura 2: Decaimento da fosforescência de longa duração (LLP) do composto $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ com excesso (Zn-e), estequiométrico (Zn-s) e deficiente (Zn-d) em zinco para um comprimento de onda de 705 nm. Decaimento do composto de referência CZMSO para um comprimento de onda de 695 nm. Adaptado de ²⁵.

Adicionalmente aos compostos baseados em galato de zinco outros materiais vêm sendo desenvolvidos e estudados para tentar obter emissões prolongadas mais eficientes para a aplicação em causa. A Tabela 1 mostra a variedade de materiais que apresentam luminescência persistente no domínio do vermelho-infravermelho e os tempos de emissão prolongada associados ²⁸. Enquadrado nos recentes avanços na área do desenvolvimento de nanomateriais com luminescência persistente para aplicações em bioimagem, este trabalho tem como objetivo a produção e caracterização ótica de micro/nanoestruturas de galato de zinco (ZnGa_2O_4) dopadas com Cr^{3+} .

Esta matriz tem sido investigada nos últimos anos recorrendo à síntese dos materiais por reação de estado sólido ^{9,14,19,29}. Pretende-se aqui adotar uma abordagem inovadora no crescimento do galato de zinco dopado com crómio, utilizando para o efeito a técnica de Ablação por laser pulsado em meio líquido (do inglês *pulsed laser ablation in liquids*, PLAL), utilizando como alvos amostras de referência produzidas por reação de estado sólido. Posteriormente, as amostras produzidas serão caracterizadas através de técnicas de análise estrutural, morfológica e ótica de modo a avaliar as potencialidades do método na produção destes materiais, assim como o potencial dos mesmos como marcadores biológicos. Refira-se contudo que este é um trabalho pioneiro na área, realizado durante um ano e que deve ser entendido de carácter exploratório na prossecução de otimização do processo para as aplicações em causa.

A tese encontra-se dividida em sete capítulos. No Capítulo I apresenta-se uma introdução geral e a motivação subjacente ao trabalho desenvolvido. O Capítulo II tem como finalidade dar a conhecer as características e propriedades estruturais da matriz do galato de zinco, que serão seguidas de uma descrição e explicação sucintas dos processos ligados às propriedades da luminescência e luminescência persistente, no Capítulo III. No Capítulo IV é abordado o tema da ablação por laser pulsado em líquidos para uma melhor compreensão dos princípios deste método, o qual permite a produção de nanopartículas de elevada pureza. No Capítulo V descreve-se, de modo sucinto, as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras produzidas e no Capítulo VI apresentam-se os resultados obtidos, sua análise e

discussão. Por último, no Capítulo VII são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e perspectivas para trabalho futuro.

Tabela 1: Conjunto de materiais que apresentam luminescência persistente no domínio do vermelho-infravermelho e respectivas durações da emissão prolongada. Adaptado de ²⁸.

Matriz	Dopantes	Comprimento de onda (nm) e cor	Duração
CaS	Eu ²⁺ , Tm ³⁺ , Ce ³⁺	650 (vermelho)	>1 h
CaS	Eu ²⁺ , Pr ³⁺	644 (vermelho)	>1 h
CaS	Eu ²⁺ , Dy ³⁺	650 (vermelho)	>5 h
Ca _{1-x} Sr _x S	Eu	647 (vermelho)	>1 h
CaO	Eu ³⁺	594 + 616 (vermelho)	>2 h
Y ₂ O ₃	Eu ³⁺	612 (vermelho)	~90 min
Ca ₂ SnO ₄	STM >> Eu ³⁺	585 + 618 + 633 (vermelho)	~100 min
Ca ₂ SnO ₄	Sm ³⁺	566 + 609 + 653 (vermelho)	>1 - 7 h
Ca ₂ SnO ₄	Sm ³⁺	582 + 624 + 672 (vermelho)	>1 h
Sr ₃ Sn ₂ O ₇	Sm ³⁺	580 + 621 + 665 + 735 (vermelho)	>1 h
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Mn ²⁺	645 + 660 (vermelho)	~1 h
CdSiO ₃	STE > Eu ³⁺	420, 615 (vermelho)	~5 h
CdSiO ₃	STE > Pr ³⁺	420, 600 (vermelho)	~5 h
MgSiO ₃	Mn ²⁺	660 (vermelho)	4 h
BaMg ₂ Si ₂ O ₇	Eu ²⁺ > Mn ²⁺	400, 680 (vermelho)	>2 h
CaMgSi ₂ O ₆	Mn ²⁺	685 (vermelho)	1 h
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Mn ²⁺	616 (vermelho)	>2 h
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Mn ²⁺ , Zr ⁴⁺	475, 616 (vermelho)	~3 h
CaTiO ₃	Pr ³⁺	612 (vermelho)	>2 h
La ₂ Ti ₂ O ₇	Pr ³⁺	611 (vermelho)	>1 h
ZnGa ₅ O ₈	Cr ³⁺	650, 750 (vermelho)	>1 h
ZnGa ₂ O ₄	Cr ³⁺	650 + 750 (vermelho)	>1 h
ZnGa ₂ O ₄ /SiO ₂	Cr ³⁺	690 - 730 (vermelho)	>10 h
Zn _{1.1} Ga _{1.8} Ge _{0.1} O ₄ /SiO ₂	Cr ³⁺ , Eu ³⁺	690 - 720 (vermelho)	>100 h
Zn ₃ Ga ₂ Ge ₂ O ₁₀	Cr ³⁺	630 - 750 (vermelho/IV próximo)	>100 h
Zn ₃ Ga ₂ Sn ₁ O ₁₀	Cr ³⁺	650 - 800 (vermelho/IV próximo)	>100 h
Zn _{2.94} Ga _{1.96} Ge ₂ O ₁₀	Cr ³⁺ , Pr ³⁺	650 - 800 (vermelho/IV próximo)	>100 h
CaZnGe ₂ O ₆	Mn ³⁺	648 (vermelho)	>3 h
Ca ₅₉ Al ₅₄ Si ₇ O ₁₆₁	Pr ³⁺	493 + 610 (vermelho)	>1 h
Ca _{0.2} Zn _{0.9} Mn _{0.9} Si ₂ O ₆	Mn ²⁺	699 (vermelho)	1 h
Zn ₁₁ B ₁₀ Si ₅ O ₃₃	Mn ³⁺ , Sm ³⁺	600 (vermelho)	~10 h
Y ₂ O ₂ S	Eu ³⁺	590 + 614 + 627 + 710 (vermelho)	~3 h
Y ₂ O ₂ S	Sm ³⁺	570 + 606 + 659 (vermelho)	>1 h
CdSiO ₃	Eu ³⁺ , Mn ²⁺	587, 610 (laranja)	>1 h
CdSiO ₃	Mn ²⁺	575 - 587 (laranja)	~1 - 5 h
CdSiO ₃	Mn ²⁺	575 - 587 (laranja)	~1 - 5 h
Y ₂ O ₂ S	Ti ³⁺ / defeitos	540 - 594 (laranja)	>1 h
SrO	Eu ³⁺	594 + 616 (laranja)	>1 h
Gd ₂ O ₂ S	Ti ³⁺ / defeitos	590 (laranja)	~2 h
CdSiO ₃	Mn ²⁺ , Tb ³⁺	486 + 548, 587 (laranja)	>1 h
La ₃ Ga ₅ GeO ₁₄	Cr ³⁺	785, 960 - 1030 (IV próximo)	>1 - 8 h
Zn ₃ Ga ₅ GeO ₁₀	Cr ³⁺	696 + 713 (IV próximo)	>360 h
LiGa ₅ O ₈	Cr ³⁺	716 (IV próximo)	>1000 h
LiGa ₅ O ₈	Cr ³⁺	640 - 780 (IV próximo)	>100 h
SiO ₂ /SrMgSi ₂ O ₆	Eu ²⁺ , Pr ³⁺ , Mn ²⁺	660 (vermelho)	>1 h
Zn ₂ SnO ₄	Cr	800 (IV próximo)	>35 h

Capítulo II. Estrutura e propriedades do ZnGa_2O_4

Na Figura 3 é apresentado o diagrama de fases de equilíbrio do sistema binário $\text{ZnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3$. Este diagrama é bastante simples, apresentado apenas um composto intermédio, o galato de zinco, ZnGa_2O_4 . A fase pura deste composto é obtida para uma percentagem molar de 50 % de ZnO e 50 % de Ga_2O_3 . Para composições mais ricas em óxido de zinco, é obtida uma mistura de fases de ZnO e ZnGa_2O_4 , enquanto uma composição rica em Ga_2O_3 apresenta uma mistura de ZnGa_2O_4 e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

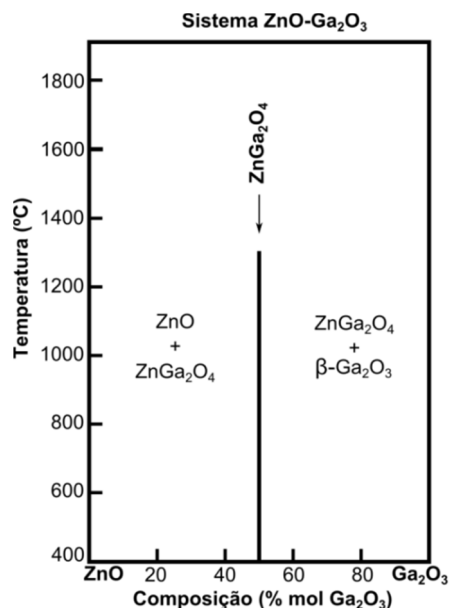


Figura 3: Diagrama de fases de equilíbrio do sistema binário $\text{ZnO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$. Adaptado de ³⁰.

À temperatura ambiente e pressão atmosférica o galato de zinco (ZnGa_2O_4) cristaliza no sistema cúbico, na fase de espinela cúbica (c - ZnGa_2O_4) ³¹, como se ilustra na Figura 4. Contudo, sob condições de elevadas pressões e temperatura, o galato de zinco pode ainda cristalizar na fase espinela tetragonal (t - ZnGa_2O_4) e na fase ortorrômbica (o - ZnGa_2O_4), como se caracteriza pelo padrão de difração de raios-X (do inglês *X-ray diffraction*, XRD) apresentado na Figura 4 para amostras de ZnGa_2O_4 sujeitas a diferentes condições de pressão ³¹.

A estrutura da espinela cúbica pode ser descrita como uma célula cúbica de faces centradas, com grupo espacial $O_h^7 (Fd3m)$, composta por aniões de oxigénio, dentro da qual estão presentes os iões Zn^{2+} e os iões Ga^{3+} em locais tetraédricos (T_d) e octaédricos sujeitos a uma distorção trigonal (D_{3d}), respetivamente ^{25,31}. A célula é composta por 32 átomos de oxigénio nas posições $32e(u, u, u)$ (u - parâmetro interno da estrutura) e 24 catiões distribuídos pelas posições $8a(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ (Zn^{2+}) e $16d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (Ga^{3+}) pela notação de Wyckoff ^{31,32}. O parâmetro u é necessário para a descrição completa da estrutura tipo espinela em óxidos. É este que define se a posição dos aniões dá origem a uma estrutura cúbica bem definida, que depois tem repercussões a nível dos locais tetraédricos e octaédricos onde estão posicionados os catiões. Numa estrutura espinela ideal o parâmetro interno u apresenta um valor de 0,25, e qualquer desvio ao mesmo constitui um indicador do grau de deformação que a estrutura sofre.

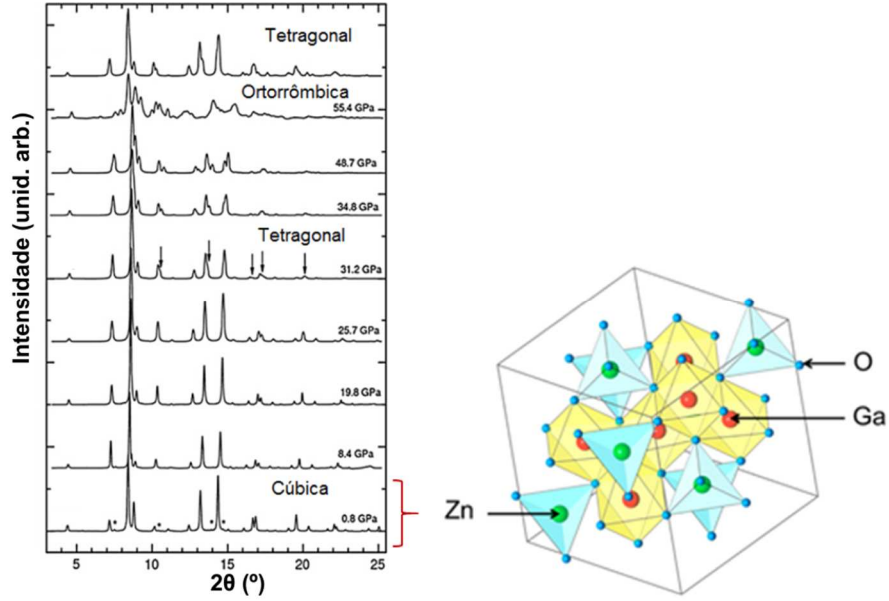


Figura 4: Padrões XRD do composto ZnGa_2O_4 a diferentes pressões. Asteriscos descrevem impurezas provenientes do Ga_2O_3 e as setas mudanças associadas à transição cúbica-tetragonal. Estrutura da célula cúbica associada ao ZnGa_2O_4 . Adaptado de ^{19,33}.

As distâncias entre os iões dependem diretamente do valor do parâmetro de rede ($a = 8,17 - 8,40 \text{ \AA}$ ³¹) e do parâmetro interno (u) ^{32,34} sendo que para a distância da ligação Zn – O têm sido reportados valores no intervalo $1,94 - 1,98 \text{ \AA}$ e para a distância Ga – O valores entre $1,87 - 2,00 \text{ \AA}$. O galato de zinco apresenta um caráter misto covalente e iônico, sendo o covalente dominante ³¹.

Em particular, no caso do ZnGa_2O_4 , as variações da quantidade de iões de zinco em locais octaédricos e de iões de gálio em locais tetraédricos, permite aferir o grau de inversão da estrutura tipo espinela. De acordo com a literatura o ZnGa_2O_4 apresenta um parâmetro u com valores entre $0,2614$ e $0,2673$, o que indica um grau de distorção relativamente baixo. Este desvio justifica o carácter natural de inversão deste material caracterizado pela presença de cerca de 3 % dos iões Zn^{2+} em locais tetraédricos e a mesma quantidade de iões Ga^{3+} em locais octaédricos ^{15,19}. A ocupação de lugares de iões de zinco na rede por iões de gálio e vice-versa dá lugar aos defeitos pontuais denominados por antisítios (do inglês *anti-sites*) e tendem a ocorrer quando o galato de zinco é sinterizado a uma temperatura elevada ¹⁵.

As propriedades vibracionais do galato de zinco podem ser determinadas com base no conhecimento da sua estrutura. A célula unitária do ZnGa_2O_4 possui 56 átomos, correspondendo a 8 unidades do tipo AB_2X_4 , existindo apenas 14 átomos na célula primitiva. Consequentemente, esperam-se para esta rede $3 \times 14 = 42$ modos de vibração que, em $\vec{k} = 0$ na primeira zona de Brillouin (ponto Γ), correspondem às seguintes representações irredutíveis previstas pela teoria de grupos ³³:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u} \quad \text{Eq. 1}$$

Destes, 4 dos modos T_{1u} são ativos em infravermelho, enquanto os modos A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$, são ativos em Raman. Os restantes modos são acústicos ou silenciosos ³³. Para frequências

inferiores a 362 cm^{-1} as vibrações são dominadas pelo movimento dos átomos de Zn e Ga, possuindo o Ga maior contribuição no intervalo $261\text{--}362\text{ cm}^{-1}$ ³⁵. Os restantes modos identificados em Raman de primeira ordem provêm de átomos de Zn presentes nas posições tetraédricas e são independentes dos movimentos do Ga nas posições octaédricas ³⁶.

Na Figura 5 representa-se a curva de dispersão de fonões para o ZnGa_2O_4 construída ao longo das direções e pontos de maior simetria da 1ª zona de Brillouin ³³. Como se evidencia, a frequência máxima para os fonões da rede, frequência de corte, corresponde a $\approx 717\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 89\text{ meV}$).

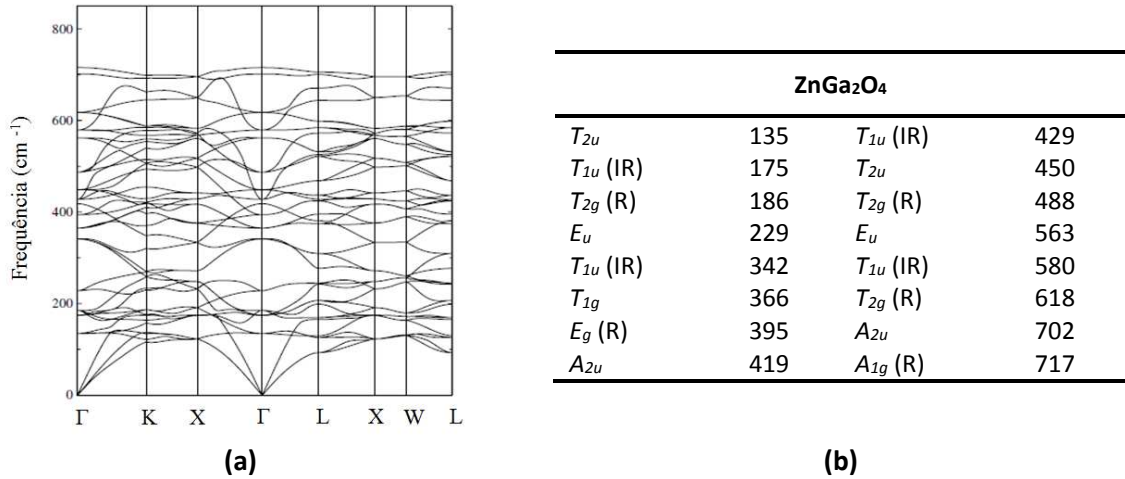


Figura 5: (a) Curva de dispersão de fonões do ZnGa_2O_4 , (b) frequências calculadas (cm^{-1}) para os fonões do ZnGa_2O_4 . Adaptado de ³⁵.

Como já referido, os materiais com luminescência persistente têm ganho cada vez mais notoriedade tanto na indústria, ao serem utilizados em equipamentos de visão noturna e sinais de segurança e emergência, como a nível científico permitindo um novo método não invasivo de diagnóstico médico ²⁶. O ZnGa_2O_4 encontra-se entre os materiais de maior interesse para estas aplicações. Comparativamente a outros materiais emissores (como por exemplo o ZnS), o galato de zinco exibe uma boa estabilidade química e térmica e por isso tem sido considerado uma matriz hospedeira de eleição para a ativação ótica de vários iões ^{15,26}.

A estrutura de bandas eletrónicas do ZnGa_2O_4 , calculada pela aproximação local de densidade (LDA) está ilustrada na Figura 6. De acordo com a mesma o galato de zinco corresponde a um material de hiato energético (E_g) direto uma vez que os extremos das bandas de valência e condução ocorrem no mesmo valor de \vec{k} , nomeadamente em $\vec{k} = 0$, ponto Γ da 1ª zona de Brillouin ³⁷. Experimentalmente, o hiato energético desta matriz óxida tem sido reportado como $E_g \approx 4,4\text{--}5,0\text{ eV}$ ³⁷ podendo pois ser considerada como um material de largo hiato energético. Infere-se assim que a excitação banda a banda da matriz ocorre na região ultravioleta do espectro eletromagnético e que a rede se apresenta promissora para a dopagem intencional com iões de metais de transição e lantanídeos de modo a ativar oticamente a emissão destes iões na região espectral do visível.

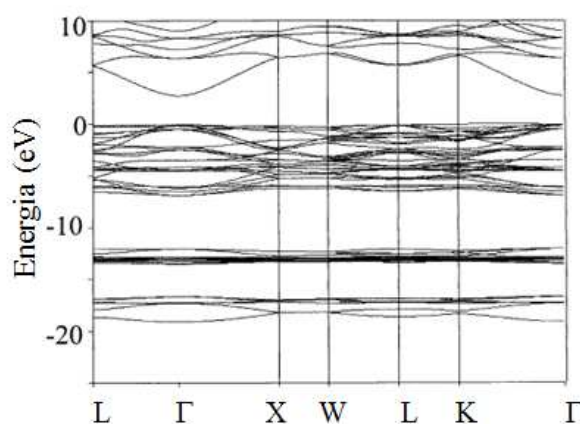


Figura 6: Estrutura de bandas eletrônicas do ZnGa_2O_4 calculada pelo método LDA ³⁷.

Sob excitação com fótons de energia igual ou superior a E_g a matriz de ZnGa_2O_4 não dopada intencionalmente apresenta uma banda larga de emissão no azul (com máximo entre 430 e 450 nm; 2,9 – 2,8 eV), quando sintetizada num ambiente oxidante a elevada temperatura ($T \approx 1200^\circ\text{C}$), como se ilustra na curva a) na Figura 7 ^{15,38}. No caso do crescimento ser feito a temperaturas análogas em condições de atmosfera redutora a luminescência do galato de zinco não dopado é essencialmente dominada por uma banda de emissão na região ultravioleta (máximo ≈ 370 nm; $\approx 3,4$ eV), curva b) na Figura 7. Estas bandas de emissão são frequentemente consideradas como centros óticos auto-ativados, e correlacionados com defeitos pontuais intrínsecos da matriz ^{15,38}.

Para além da emissão azul do material não dopado é possível sintonizar a recombinação ótica da matriz no verde e vermelho através da introdução deliberada, e de forma controlada, de iões de manganês (Figura 7) e de crómio, respetivamente, como se ilustra na Figura 8 referente a um trabalho reportado recentemente em nanofios de ZnGa_2O_4 ³⁹.

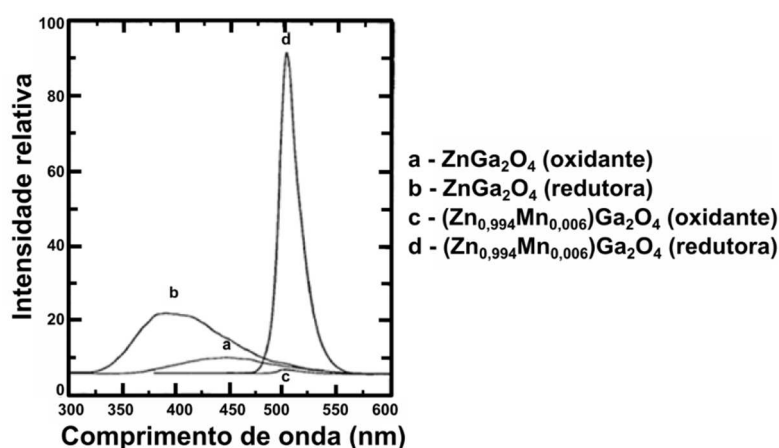


Figura 7: Efeito da atmosfera de crescimento em amostras de ZnGa_2O_4 não dopadas (curvas a e b) e em amostras dopadas com Mn (curvas c e d). Adaptado de ⁴⁰.

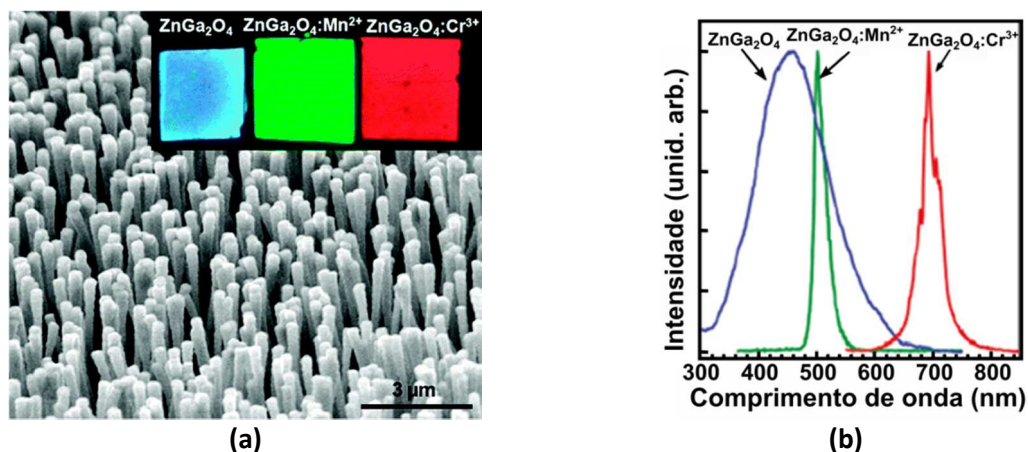


Figura 8: a) Imagem de microscopia eletrônica de varrimento de nanofios de ZnGa_2O_4 crescidos pelo método de evaporação térmica. Inserido: luminescência observada em amostras não dopadas e ativadas com Mn e Cr sob excitação UV. b) Espectros de luminescência das amostras referidas em a) obtidos por excitação banda a banda. Adaptado de ³⁹.

Ambos os dopantes dão lugar a bandas de emissão intraiônicas (configuração $3d^n$) com tempos de vida relativamente longos (na ordem dos ms). A emissão do Mn^{2+} é responsável pela luminescência intensa no verde (centrada ≈ 503 nm; $\approx 2,5$ eV) e a do Cr^{3+} no vermelho (≈ 696 nm; $\approx 1,78$ eV), respetivamente ^{15,25}. Esta última é particularmente relevante para os objetivos do trabalho apresentado nesta tese, nomeadamente na exploração da mesma para aplicações em bioimagem, uma vez que a emissão ocorre dentro da janela de transparência dos tecidos biológicos (600 - 1300 nm) ^{16,23,24,41,42}. Refira-se ainda que em 2011, Bessière *et al.* ²⁵ demonstraram pela primeira vez a potencialidade desta rede como marcador biológico, nomeadamente através da ativação ótica de iões trivalentes de crómio incorporados intencionalmente na matriz.

A semelhança entre os raios iónicos do Cr^{3+} (61,5 pm) e do Ga^{3+} (62 pm) faz com que a dopagem desta matriz com iões de crómio (que preferencialmente substituem os iões de gálio nos locais octaédricos distorcidos) seja altamente favorável no que diz respeito a manter a integridade da estrutura cristalina e, simultaneamente, permitir a obtenção de propriedades luminescentes relevantes para o uso deste material dopado em imagiologia médica.

A localização dos níveis de energia do ião trivalente de crómio (configuração $3d^3$) sujeito a um campo local octaédrico é fortemente dependente da intensidade do campo cristalino, como se ilustra no diagrama de Tanabe-Sugano apresentado na Figura 9. O estado fundamental do ião livre é 4F (que corresponde aos três spins paralelos) e o estado excitado relevante é o 2G (um dos spins invertidos). Embora no caso do ião livre o estado excitado 4P se localize a energias inferiores relativamente ao 2G , à medida que a intensidade de campo cristalino aumenta a energia do estado eleva-se progressivamente. A decomposição destes níveis sob ação do campo corresponde a: $^4F \rightarrow ^4A_2 \oplus ^4T_1 \oplus ^4T_2$; $^4P \rightarrow ^4T_1$; $^2G \rightarrow ^2A_1 \oplus ^2E \oplus ^2T_1 \oplus ^2T_2$.

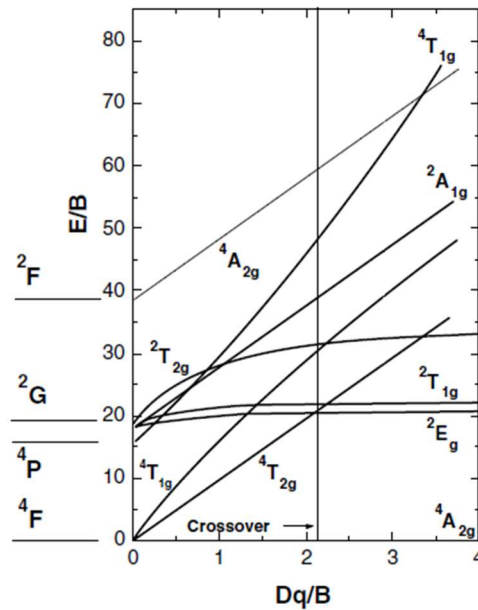


Figura 9: Diagrama de Tanabe-Sugano para íons de metais de transição $3d^3$ em campo octaédrico, onde o parâmetro Dq/B reflete a intensidade do campo cristalino e E/B a separação dos níveis de energia dependente dos parâmetros de Racah (neste caso $C/B=4,5$)⁴³.

É de notar que um digrama de Tanabe-Sugano está definido para um valor particular de C/B , que depende do ião específico assim como da matriz hospedeira. Para metais de transição este valor pode variar entre 4,19 para o Ti^{2+} até 4,88 para o Ni^{2+} ⁴³.

No caso em estudo, e dentro do hiato energético do galato de zinco, o ião Cr^{3+} exhibe como estado fundamental o estado $^4A_{2g}$ (4F) e estados excitados 2E_g (2G) $^4T_{2g}$ (4F), $^4T_{1g}$ (4F) e $^4T_{1g}$ (4P), sendo que o ião está sob a ação de um campo cristalino forte. Como se discutirá nos Capítulos III e VI, as transições entre o nível fundamental e os estados excitados provenientes do mesmo nível 4F são responsáveis pelas bandas largas de excitação enquanto as transições entre o nível fundamental e os níveis dupletos provenientes de 2G dão lugar a transições estreitas.

Capítulo III. Luminescência e luminescência persistente

A imagiologia ótica utilizando o fenómeno de luminescência persistente requer que se realize um enquadramento dos processos de luminescência expectáveis no material em estudo. Como referido previamente, o hiato energético do ZnGa_2O_4 tem sido reportado na literatura no intervalo de energia entre 4,4 eV a 5,0 eV ³⁷, valores que determinam a região espectral em que podem ocorrer as transições eletrónicas no material, sejam elas por absorção ou por emissão. Quando o material absorve fótons com energia igual ou superior ao hiato energético promovem-se portadores de carga, eletrões e buracos, para as bandas de condução e valência, respetivamente. Estes, por atração de Coulomb, dão lugar à formação de pares eletrões-buraco, designados por excitões livres (estrutura análoga à de um átomo de hidrogénio, modelada pela constante dielétrica do material), e no processo de recombinação do eletrão com o buraco a energia pode ser convertida em fótons cujas energias ocorrem nas proximidades da do hiato do material ⁴³⁻⁴⁵. Os excitões podem ser facilmente capturados por impurezas dadoras e aceitadoras existentes nos materiais semicondutores e, nestas condições, quando recombina radiativamente dão lugar à emissão de excitões ligados à impureza correspondente (excitões ligados a dadores ou a aceitadores), sendo que esta ocorre a menores energias do que a dos excitões livres. Para além destes, outros processos de recombinação que envolvem impurezas dadoras e aceitadoras superficiais (cujos níveis de energia se encontram nas proximidades das bandas de condução e valência) são também comuns em materiais semicondutores, como por exemplo, as transições da banda de condução para os níveis aceitadores e as de níveis dadores para a banda de valência. Em materiais com os dois tipos de impurezas é possível também observar transições entre pares dador-aceitador ⁴³⁻⁴⁵. A menor energia, e mesmo em amostras não dopadas de forma intencional (como se evidenciou na Figura 7 para o caso do galato de zinco) é frequente a observação de bandas de emissão largas devido à presença de níveis de energia localizados sensivelmente a meio do hiato energético, gerados pelos designados defeitos profundos, muitos deles de origem intrínseca (lacunas e átomos em posições intersticiais dos elementos constituintes da rede, antisítios e mesmo defeitos mais complexos que combinam várias das espécies químicas mencionadas e/ou outras).

No âmbito do trabalho desenvolvido nesta tese existe uma outra categoria de centros oticamente ativos que tem de ser destacada, nomeadamente aqueles que correspondem a sistemas nos quais as transições radiativas ocorrem entre estados eletrónicos associados a um dado ião dopante, neste caso, um ião metal de transição.

O hamiltoneano que descreve as propriedades dinâmicas de um ião oticamente ativo num dado material pode ser expresso de acordo com a Eq. 2 ⁴³⁻⁴⁵,

$$H = H_{\text{ião-livre}} + H_{\text{rede}} + H_{\text{campo cristalino}} \quad \text{Eq. 2}$$

onde $H_{\text{ião-livre}}$, H_{rede} , $H_{\text{campo cristalino}}$, correspondem às interações do ião-livre, rede e efeito de campo cristalino, respetivamente.

O hamiltoneano do ião-livre (sistema polieletrónico) engloba a energia cinética de todos os eletrões, a interação eletrostática eletrão-eletrão e eletrão-núcleo, e é descrito pela Eq. 3

(expressa em unidades cgs), onde o primeiro somatório corresponde à soma sobre todos os eletrões e o segundo somatório à interação eletrostática entre os diferentes eletrões⁴³⁻⁴⁵.

$$H_{\text{ião-livre}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Eq. 3}$$

Frequentemente, o hamiltoneano do sistema pode ser expresso como o hamiltoneano do sistema não perturbado, H_0 , no qual se inclui o termo $V(r_i)$, que corresponde ao potencial esfericamente simétrico (Eq. 4), e cuja parte angular das funções próprias são expressas pelas funções harmónicas esféricas e a parte radial depende da forma de $V(r_i)$ ⁴³⁻⁴⁵.

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + V(r_i) \quad \text{Eq. 4}$$

Deste modo as funções próprias (estados próprios) de H_0 são expressas em termos dos números quânticos principal (n), angular (l), magnético (m_l) e de spin (m_s). Os números quânticos (n) e (l) definem a configuração e dentro de cada configuração os valores próprios são degenerados em relação a (m_l) e (m_s).

A diferença entre a Eq. 3 e a Eq. 4 permite estabelecer o termo de perturbação do sistema, ou seja,

$$H_{\text{ião-livre}} - H_0 = \sum_i \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - V(r_i) \right] + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Eq. 5}$$

onde para qualquer configuração, o primeiro somatório desvia os níveis de energia pela mesma quantidade. Frequentemente, na análise espectral a ênfase é colocada nas diferenças de energia numa dada configuração, o que nos permite desprezar o primeiro somatório e focar a análise só do segundo somatório da Eq. 5 que corresponde à interação de Coulomb entre eletrões de uma dada configuração, H_C , ou seja,

$$H_C = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{Eq. 6}$$

Esta interação tem a particularidade de destruir a simetria esférica e desdobra a configuração do estado fundamental em diferentes termos espectrais, ^{2S+1}L , L^2 , S^2 , L_z , S_z comutam com H_C , e, conseqüentemente, são válidos os seguintes números quânticos L , S , M_L e M_S . As energias dos estados eletrónicos são independentes de M_L e M_S e a degenerescência total corresponde a $(2L+1)(2S+1)$. Para iões lantanídeos ($4f^n$) o termo da interação spin-órbita, H_{SO} , é, na maior parte dos casos, a interação mais importante a seguir a H_C , seguida da interação de campo cristalino, H_{CF} . No caso dos iões metais de transição ($3d^n$), como os do caso em estudo neste trabalho em que o ião possui a configuração $3d^3$, $H_{CF} > H_{SO}$ pelo que o esquema de acoplamento médio e forte é adequado. Contrariamente ao caso dos iões lantanídeos (nos quais se identifica que os eletrões $4f$ se encontram blindados pelos eletrões externos), os eletrões $3d$ encontram-se na camada mais externa dos iões, e estão conseqüentemente mais expostos à ação do campo cristalino local gerado pelos próximo-vizinhos, justificando pois $H_{CF} > H_{SO}$. Para a configuração $3d^3$ do Cr^{3+} em simetria octaédrica a repulsão eletrónica (H_C), que resulta da

colocação dos três elétrons no mesmo conjunto de orbitais d , conduz aos vários termos do ião livre já referidos no final do Capítulo II. Como vimos, a colocação do ião na rede, e sob ação do campo cristalino local (H_{CF}), dá lugar a um posterior desdobramento dos níveis de energia atribuídos em conformidade com as representações irredutíveis do grupo de simetria a que o ião está sujeito e cujo espaçamento é determinado pela intensidade do campo cristalino como ilustrado na Figura 9. Entre os estados mais importantes do ião livre encontra-se o estado fundamental 4F que, como referido, sob ação de um campo octaédrico, desdobra-se no estado fundamental 4A_2 e nos estados excitados 4T_2 e 4T_1 . No caso de campo cristalino forte, como o observado nas amostras em estudo, o estado duplete 2E é o estado excitado de menor energia (Figura 9). As transições $^4A_2 \leftrightarrow ^4T_2$, 4T_1 são permitidas por spin enquanto as transições $^4A_2 \leftrightarrow ^2E$ são proibidas por simetria e por spin, conduzindo a emissões com baixa probabilidade de transição por relaxação das regras de seleção e, consequentemente, a longos tempos de vida. A situação descrita está ilustrada na Figura 10 utilizando o modelo de coordenada configuracional.

Neste modelo semiclássico de coordenada configuracional são frequentemente representados os estados eletrónicos fundamentais e excitados do centro ótico como estados de Born-Oppenheimer (aqueles para os quais se assume que é válida a aproximação adiabática que permite desacoplar o movimento eletrónico do nuclear), $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{ele}(\vec{r}, \vec{R})\chi_{vib}(\vec{R})$, onde ψ_{ele} corresponde à função de onda eletrónica e χ_{vib} à vibracional. Assume-se que a interação do ião dopante ocorre apenas com os seus vizinhos próximos e que os modos de vibração da rede podem ser reduzidos a um pequeno número, expressos em termos das coordenadas normais de vibração Q . No modelo da Figura 10 são normalmente considerados estados eletrónicos não degenerados acoplados a um único estado de vibração representativo, tipicamente o modo respiratório (correspondente a vibrações totalmente simétricas) dos ligandos com o ião metal de transição central ⁴⁶. Este modelo permite descrever porque é que a absorção ocorre a maiores energias do que a emissão (a diferença de energias designa-se por desvio de Stokes), as larguras das bandas de absorção e emissão e sua dependência com a temperatura e a extinção térmica da luminescência.

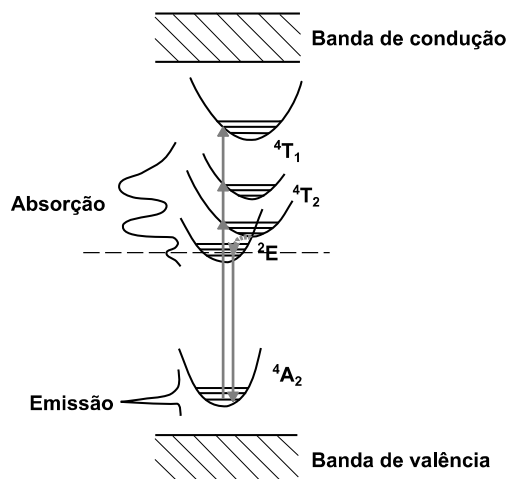


Figura 10: Diagrama configuracional para o ião de Cr^{3+} em campo forte. Adaptado de ⁴⁶.

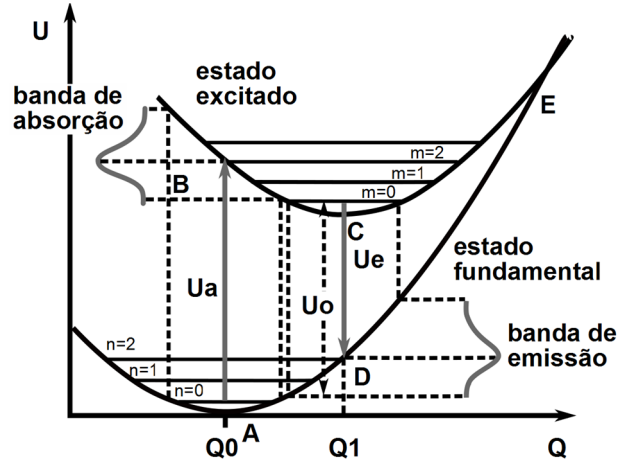


Figura 11: Esquema geral dos processos de absorção e luminescência utilizando o modelo de coordenada configuracional para dois níveis. Adaptado de ⁴⁶.

Na Figura 11 estão representadas as curvas dos potenciais harmônicos dos estados fundamental e excitado, expressas por $U_g = \frac{1}{2}K_g Q^2$ e $U_e = \frac{1}{2}K_e (Q - Q_0)^2 + U_0$, respetivamente. $K_{g,e}$ são as constantes elásticas das ligações químicas do ião aos seus vizinhos próximos, Q_0 é a distância de equilíbrio no estado fundamental. U_a e U_e correspondem às energias de absorção e emissão, respetivamente. U_0 corresponde à energia da linha de zero fonões, ou seja, à transição eletrónica entre os níveis vibracionais $m = n = 0$ dos estados eletrónicos fundamental e excitado. Como se identifica da figura acima, a posição nuclear não é alterada durante uma transição ótica (princípio de Franck-Condon) e as transições são verticais no modelo em análise ⁴⁶.

Num dado centro ótico as transições podem ser radiativas e não radiativas, cujas probabilidades de transição $k_{rad} = 1/\tau_{rad}$ e $k_{nr} = 1/\tau_{nr}$ correspondem ao inverso dos tempos de vida radiativos e não radiativos, respetivamente. O balanço entre ambas as probabilidades de transição é fortemente dependente da temperatura. Em particular, o aumento da temperatura favorece o povoamento de níveis vibracionais excitados e, um eletrão no estado excitado pode cruzar o ponto de interseção das parábolas e relaxar para o estado fundamental não radiativamente. Assumindo que a probabilidade de transição não radiativa pode ser expressa classicamente segundo o modelo de Mott então $k_{nr} = A \exp(-E_a/k_B T)$ onde A é uma constante, E_a a energia de ativação para os processos não radiativos, k_B e T a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respetivamente. Seguindo esta aproximação, a eficiência da luminescência, η , é definida como a razão explicitada na Eq. 7.

$$\eta = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}} = [1 + C \exp(-E_a/k_B T)]^{-1} \quad \text{Eq. 7}$$

Verifica-se pois que a eficiência quântica decresce com o aumento da temperatura podendo ser estimada a partir da dependência com a temperatura da intensidade da luminescência (integrada espectralmente) de acordo com $\eta = \frac{I_{PL}(T)}{I_{PL}(0)}$, onde $I_{PL}(T)$ e $I_{PL}(0)$ correspondem à intensidade da luminescência a uma dada temperatura T e a 0 K , respetivamente. Frequentemente é possível assumir que $I_{PL}(14\text{ K}) \approx I_{PL}(0)$, como será adotado na interpretação dos resultados experimentais.

A descrição da luminescência persistente (LLP) pode ser discutida de forma análoga à estabelecida até ao momento. Contudo, se até então o enfoque foi colocado na luminescência (fluorescência), o processo de fosforescência requer por um lado que se tenha presente a baixa probabilidade de transição entre níveis de energia de um dado ião/defeito (diferentes spins e/ou

simetrias) e, frequentemente, é necessário incluir na explicação física a presença de estados metaestáveis (do inglês *traps*, armadilhas) capazes de capturar/armazenar portadores de carga antes de serem libertados para os níveis do ião, emitindo com longos tempos de vida (*afterglow*) (Figura 12).

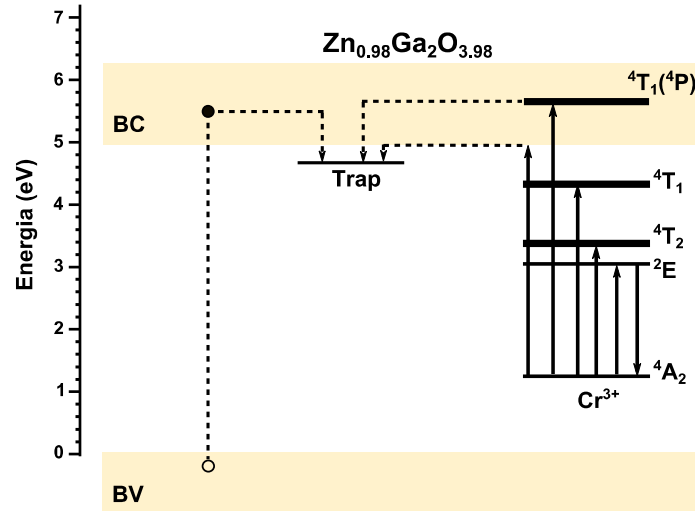


Figura 12: Diagrama esquemático do fenômeno de luminescência persistente. Adaptado de ⁴⁷.

Tipicamente, esta emissão persistente pode ser detetada vários *ms*, *s* e mesmo *horas* após ter cessado a luz de excitação (o melhor comprimento de onda de excitação das amostras é determinado via espectro de excitação de luminescência, monitorizado no máximo de emissão, e as bandas de excitação observadas identificam que fótons são preferencialmente absorvidos e que irão dar lugar à correspondente emissão). A profundidade de localização energética das *traps* relativamente aos níveis de energia do ião opticamente ativo assume um papel particularmente relevante nas propriedades da LLP como será discutido no Capítulo VI. Na Figura 12 representa-se um diagrama ilustrativo do fenômeno de LLP passível de ser observado nas amostras de galato de zinco dopado com crómio em estudo nesta dissertação.

Capítulo IV. Ablação laser na produção de nanopartículas

O uso de nanopartículas vem sendo cada vez mais comum uma vez que devido a fenómenos associados ao reduzido tamanho, as NPs podem assumir propriedades que são otimizadas relativamente ao mesmo material em volume. Nalguns casos, é vantajoso o tamanho nanométrico para certas aplicações, usufruindo do conhecimento das propriedades do material em volume; tal corresponde à situação retratada neste trabalho na produção e caracterização de nanopartículas de galato de zinco para aplicações de diagnóstico e terapia celular.

Na produção de nanopartículas podem ser utilizados vários métodos de síntese sendo os mais usuais os métodos sol-gel ²¹, hidrotérmico ^{48,49} e o de precipitação ^{50,51}. Os métodos químicos apresentam-se como métodos fiáveis para obter partículas com tamanhos nanométricos, no entanto, utilizam com alguma frequência compostos precursores que podem comprometer a composição do material a ser sintetizado, assim como, aumentar o risco de contaminação das partículas. Além disso, estes métodos apresentam-se geralmente bastante complexos, sendo por vezes necessária a utilização de condições ambientais de temperatura e pressão extremamente bem controladas.

A técnica de Ablação por Laser Pulsado em Meio Líquido ou PLAL (*Pulsed Laser Ablation in Liquid*) vem sendo desenvolvida e estudada na última década como uma alternativa muito promissora para a preparação de nanopartículas. Nesta técnica é utilizado um aparato experimental bastante simples que permite a formação de partículas de alta pureza de uma forma rápida, o que permite a otimização das condições de preparação de forma muito eficaz em tempo útil ⁵². Uma vez que a produção de NPs é realizada diretamente num meio líquido que pode ser biocompatível, como é o caso da água, esta técnica tem sido reportada como um método com elevado potencial para a produção de NPs para aplicações biológicas ⁵²⁻⁵⁵. Além disso, a captação das NPs produzidas no meio líquido permite ainda diminuir o risco de inalação de NPs pelo utilizador, assim como aumentar o rendimento do processo, uma vez que as perdas são minimizadas desta forma ⁵⁶. Esta técnica já foi implementada com sucesso na preparação de vários materiais, no entanto, até ao que o nosso estudo permitiu apurar, não há registos da sua aplicação na produção de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

O método consiste em colocar um alvo do material a sintetizar, geralmente sólido, num meio líquido (ex. água destilada/ desionizada ou etanol) e fazer incidir sobre a sua superfície o feixe de um laser pulsado (*ns* ou *fs*) de alta potência, como representado esquematicamente na Figura 13.

A irradiação laser provoca a ejeção de espécies químicas (átomos, iões, agregados, etc.) da superfície do alvo dando origem à criação de uma pluma de plasma, à semelhança do que é verificado noutras técnicas de ablação por laser ^{56,57}. No entanto, no caso da ablação em meio líquido, a presença do meio líquido origina um confinamento do plasma, resultando em condições de temperatura e pressão do plasma muito superiores. Como consequência, é possível a obtenção de fases metaestáveis que são normalmente difíceis de obter através dos processos convencionais ⁵⁶. A alta temperatura do plasma produzido pode provocar o aquecimento e ionização do líquido na sua vizinhança, resultando num segundo plasma. As espécies dos dois plasmas podem reagir entre si, resultando no processo de nucleação e crescimento das NPs ⁵⁸.

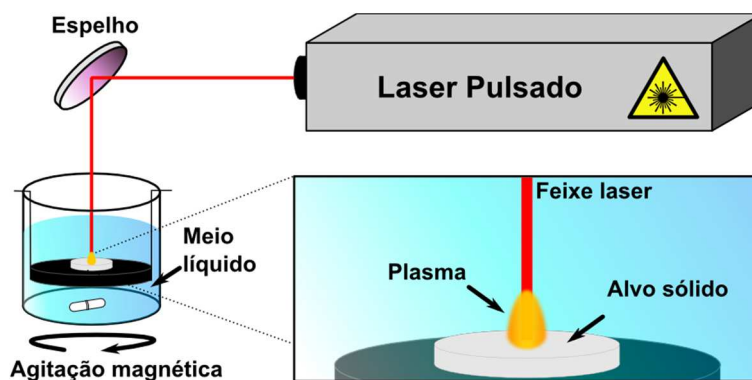


Figura 13: Representação esquemática de uma possível configuração do aparato experimental utilizado no PLAL. Adaptado de ¹³.

Dependendo da reatividade do meio líquido, este processo de ablação é habitualmente classificado como reativo ou não reativo. No primeiro caso, as espécies químicas do líquido reagem com as do alvo, resultando na formação de NPs com composição química diferente da do alvo precursor. Um exemplo de um processo de ablação reativo é a formação de NPs de óxidos metálicos, como por exemplo o óxido de ferro, partindo da ablação de um alvo metálico em água ⁵⁸⁻⁶⁰. Por outro lado, no processo não reativo, a presença do líquido não afeta a composição química das NPs, as quais mantêm a mesma composição química do alvo precursor. Um exemplo é a formação de NPs óxidas, partindo de um alvo de óxido metálico em água ^{55,61}.

Devido à possibilidade de interação entre o alvo, o feixe laser, o líquido e as NPs formadas durante o processo de ablação em meio líquido, os fenômenos físicos e químicos envolvidos são também mais complexos do que os descritos para outros processos de ablação. Atualmente, estes fenômenos subjacentes à produção das NPs em meio líquido ainda não estão totalmente esclarecidos, no entanto far-se-á aqui uma breve discussão do mecanismo físico envolvido na produção das mesmas.

Os fenômenos envolvidos no processo de PLAL (Figura 14) têm sido recentemente explorados com recurso a técnicas de aquisição de imagem resolvida no tempo (com resolução temporal da ordem dos nanossegundos) ^{58,62-64}. Esta técnica tem permitido identificar vários fenômenos que ocorrem num curto espaço de tempo após o pulso de laser interagir com o material ⁶⁴.

O pulso laser desencadeia a emissão de plasma, propagação de ondas de choque e aparecimento de bolhas de cavitação. O plasma formado na interface alvo-líquido fica preso na bolha de cavitação provocada pela onda de choque proveniente da ejeção e cuja implosão provoca nucleação e subjacente criação de nanopartículas. Todo o processo ocorre num intervalo de tempo muito curto, o que torna mais fácil a otimização das condições se necessário. As diferentes fases do processo ocorrem em *ns* ou *μs* como está representado na Figura 14 ⁵². Estudos recentes permitiram apurar que a temperatura do plasma pode estar entre 4000 e 6000 K ⁵². A transferência de energia do plasma para o meio provoca uma transição de fase no líquido que dá origem a uma camada fina de vapor na fronteira. A bolha é formada a alta temperatura e está sujeita a uma pressão muito elevada que a faz expandir em todas as direções tanto contra o meio líquido (bolha de cavitação), como contra o plasma, o que permite o seu confinamento. O ritmo de expansão da bolha é mais elevado do que o ritmo de difusão das partículas ablatadas e por isso estas últimas ficam confinadas ao volume da bolha. Quando o arrefecimento do plasma está completo, a expansão da bolha é máxima e a concentração de NPs é mínima. A bolha começa depois a implodir ao mesmo ritmo que se deu a expansão e as NPs são comprimidas contra o alvo e ficam concentradas no limite da bolha. Na etapa final do colapso da bolha, a nuvem de nanopartículas ocupa um espaço superior ao da bolha em si, sendo as nanopartículas libertadas no líquido e formando a solução coloidal ⁵².

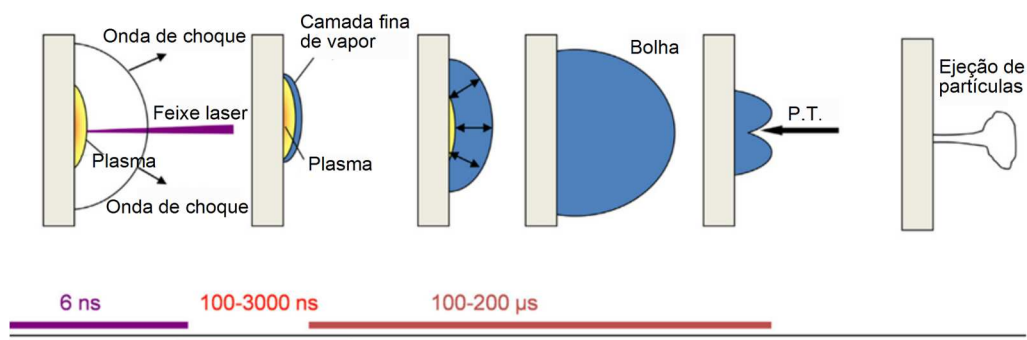


Figura 14: Esquema das várias etapas e sua evolução temporal durante o processo de ablação. Adaptado de ⁵².

Tendo em conta a complexidade de interações entre os intervenientes no processo de PLAL, são diversos os fatores que determinam as características das NPs produzidas. Como mencionado anteriormente, durante o processo de PLAL ocorre interação entre o feixe laser, o alvo, o líquido e as NPs entretanto formadas e, consequentemente, as características de cada um destes parâmetros/produtos afetará as características finais das NPs, incluindo tamanho médio, distribuição de tamanhos, forma, fases cristalinas e composição. O efeito de vários parâmetros nas características das NPs produzidas por PLAL, assim como na eficiência do processo de ablação, tem sido estudado experimentalmente em diferentes materiais ⁶⁵⁻⁶⁷. Entre estes, o comprimento de onda, duração, frequência e energia de pulso e fluência do laser podem ser ajustados de forma a controlar as características das NPs produzidas. Além disso, as características do líquido como a reatividade, pH, presença de surfatantes e índice de refração, assim como as do alvo (ex. composição, densidade ou rugosidade da superfície) desempenham também um papel importante no processo de PLAL e nas características dos produtos obtidos. No entanto, o controlo de todos estes parâmetros nem sempre é fácil uma vez que estes podem ser alterados no decorrer do processo de ablação ⁶¹.

Capítulo V. Secção Experimental

Capítulo V.i. Técnicas de produção das pastilhas e NPs

Um dos métodos mais comuns para a produção de materiais óxidos é o método de reação de estado sólido. Nomeadamente, no caso do galato de zinco dopado com crómio, estudos prévios mostraram que as características de luminescência persistente são favorecidas quando se utilizam pós precursores como o óxido de zinco (ZnO), a gália (Ga_2O_3) e óxido de crómio (Cr_2O_3) na razão estequiométrica $\frac{\text{Zn}}{(\text{Ga}+\text{Cr})} = 0,495$, com o crómio como dopante a 0,5 % molar relativamente ao gálio^{14,19}.

Com o objetivo de se produzirem amostras de referência de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ utilizaram-se como precursores pós comerciais de ZnO (BDH Chemicals Ltd – 99,9 %), Ga_2O_3 (Mateck GmbH - 99,99 %) e Cr_2O_3 (Riedel-de Haen [12233]) em conformidade com o descrito na literatura²⁵. Os precursores, em quantidades descritas na Tabela 2, foram misturados com álcool etílico num moinho planetário durante duas horas.

Tabela 2: Massas utilizadas na reação de estado sólido para a preparação de pastilhas de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$

Pó precursor	Massa (g)
ZnO	3,0064
Ga_2O_3	6,9748
Cr_2O_3	0,0137

De seguida, a mistura foi seca durante aproximadamente quatro dias à temperatura ambiente, até que o álcool evaporasse, deixando um pó seco para ser usado na produção das pastilhas que constituem as amostras de referência.

As pastilhas foram obtidas prensando 0,7 g do pó final com uma prensa hidráulica uniaxial a uma pressão de 1,5 T, sendo estas posteriormente sinterizadas ao ar a uma temperatura de 1300 °C durante 6 horas num forno Termolab, a uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto.

Como se evidencia na Figura 15 o processo de sinterização conduz a alterações significativas na coloração da amostra. Em particular, para a temperatura e atmosfera utilizada é evidente uma ligeira tonalidade rosa, eventualmente devida à dopagem com o ião metal de transição.

Estas amostras sinterizadas constituem as amostras de referência e são utilizadas como alvos na produção de NPs utilizando a técnica de ablação por laser pulsado em meio líquido, como se ilustra na Figura 16.

Neste trabalho utilizou-se um laser pulsado de nanosegundos de Nd: YAG com comprimento de onda de 1064 nm, fluência de 1,8 J cm⁻² e frequência de pulso de 10 Hz. A pastilha de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ foi colocada num gobelé de vidro e imersa em 15 mm de água destilada. A pastilha foi irradiada pelo laser durante aproximadamente 10 minutos obtendo-se a solução cuja imagem se apresenta também na Figura 16. Durante a ablação o líquido foi agitado continuamente, utilizando um agitador magnético, de forma a permitir uma distribuição homogênea das NPs produzidas.

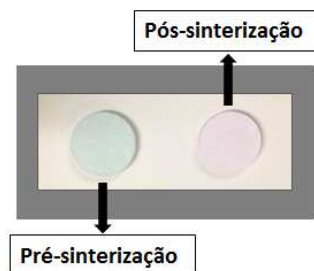


Figura 15: Imagem das amostras antes e depois do tratamento térmico (1300 °C durante 6 horas).

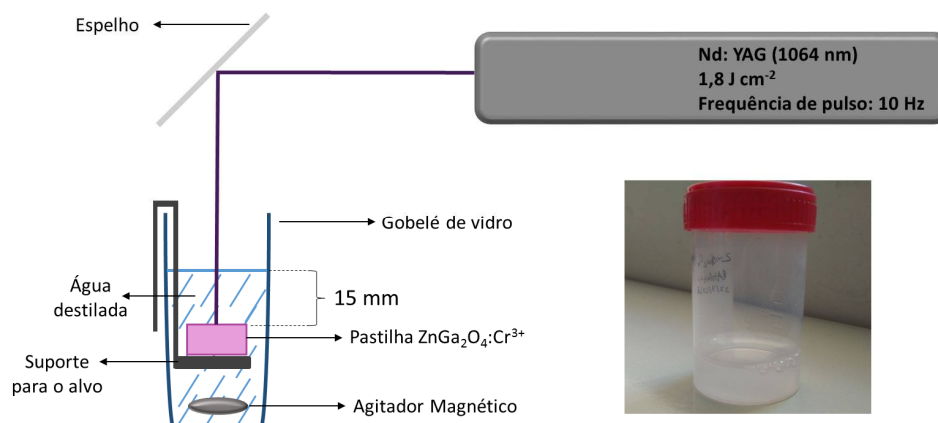


Figura 16: Esquema do aparato experimental para PLAL e solução obtida após ablação.

Capítulo V.ii. Técnicas de caracterização estrutural e morfológica

A compreensão dos fenômenos de luminescência e luminescência persistente nas amostras em estudo requer uma caracterização completa das mesmas. Consequentemente, tanto as amostras de referência como as NPs foram submetidas a um vasto conjunto de medidas experimentais com o intuito de se identificar as suas características estruturais e morfológicas. Para a caracterização estrutural foram usadas as técnicas de difração de raios-X (XRD) e espectroscopia de Raman, enquanto a caracterização morfológica foi realizada com recurso às microscopias eletrônica de varrimento (do inglês *scanning electron microscopy*, SEM) e de transmissão (do inglês *transmission electron microscopy*, TEM). Em seguida será feita uma breve descrição de cada uma destas técnicas.

Difração de raios-X - XRD

A difração de raios-X é uma técnica fundamental para caracterizar a estrutura cristalográfica e determinar os parâmetros de rede de um material cristalino, fatores que têm repercussões diretas nas propriedades luminescentes do mesmo. Quando se irradia um material com raios-X, radiação monocromática cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza da distância de separação entre os planos periódicos de átomos que constituem a rede, cada um dos átomos (e seus constituintes) atuam como centros dispersores da radiação. As ondas dispersas são espalhadas em todas as direções, mas as que se encontram em fase interagem construtivamente dando lugar a máximos de difração que podem ser entendidos como impressões digitais de um dado material. De acordo com a lei de Bragg (Eq. 8), a interação construtiva ocorre quando a diferença do caminho percorrido entre as ondas dispersas entre planos paralelos corresponde a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, como se ilustra na Figura 17^{13,68}.

$$2d\sin\theta = k\lambda$$

Eq. 8

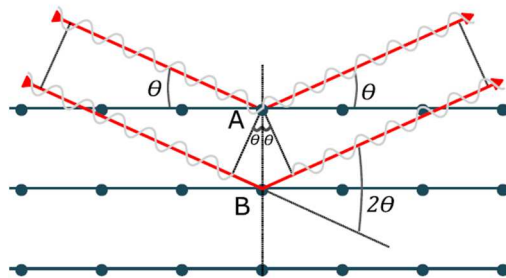


Figura 17: Representação da difração de raios-X num cristal na condição de Bragg. Adaptado de ^{13,68}.

Na Eq. 8, d representa a distância entre planos cristalinos paralelos, θ é o ângulo de difração, k a ordem correspondente e λ o comprimento de onda da radiação incidente.

Neste trabalho as medidas de XRD foram realizadas utilizando um equipamento Philips X'Pert MPD à temperatura ambiente, usando a linha de emissão K_α do Cu, com comprimento de onda 1,5418 Å. Por esta técnica foi analisado o pó resultante da trituração manual, num almofariz, de uma pastilha pós-sinterizada.

Espetroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica não destrutiva que permite identificar os modos de vibração da rede de um dado material cristalino, sendo pois uma técnica complementar às medidas de XRD. Usando um laser como fonte de excitação do material, no processo de interação com a matéria, a radiação sofre dispersão elástica (dispersão de Rayleigh) e inelástica. No caso particular da espectroscopia de Raman estamos interessados em detetar e analisar a radiação proveniente da dispersão inelástica que apresenta um desvio de frequência relativamente à da luz incidente. Nesta, a radiação incidente pode sofrer alterações provocadas pela energia vibracional da rede. O fóton incidente pode interagir com a estrutura cristalina cedendo-lhe energia sob a forma de vibração que acaba por ser detetada a uma energia menor do que a inicial (desvio de Stokes) ($\omega_0 - \Omega_n$), ou então o fóton pode absorver energia proveniente da vibração da rede e surge com energia superior (desvio Anti-Stokes) ($\omega_0 + \Omega_n$) ⁶⁹, sendo que ω_0 e Ω_n correspondem à frequência da radiação incidente e do fonão, respetivamente.

A diferença entre a energia da luz incidente e da luz dispersa corresponde à energia dos modos de vibração característicos da rede. As vibrações de uma rede cristalina estão diretamente relacionadas com o tipo de átomos e sua distribuição na rede, pelo que o espectro de Raman de um material permite assim aferir com precisão o tipo de fase cristalina que o composto apresenta, algo que para o caso de estudo da luminescência persistente no $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ é de vital importância. Razão pela qual tanto a pastilha como as NPs produzidas foram caracterizadas por espectroscopia de Raman. Em ambos os casos foi usado um espectralómetro de Raman *Horiba Jobin Yvon HR800*, em modo de retrodispersão, o qual está acoplado a um microscópio ótico permitindo fazer análises a uma escala micrométrica. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e como fonte de excitação foi utilizado um laser contínuo de He-Cd com comprimento de onda de 325 nm

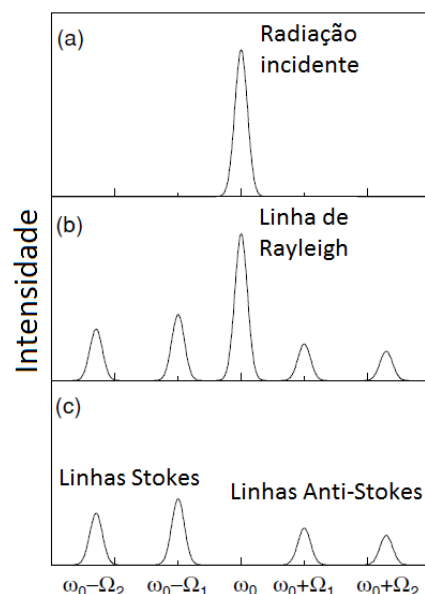


Figura 18: Representação esquemática da dispersão de Rayleigh e de Raman. Adaptado de ⁴³.

Microscopia Eletrônica de Varrimento - SEM

A técnica de SEM é uma ferramenta criada para a investigação de superfícies de materiais através de grandes ampliações. Em comparação com a microscopia ótica, a SEM obtém uma resolução muito maior, bem como uma maior profundidade de campo ⁷⁰.

Num sistema típico de SEM, o feixe incidente é emitido a partir de um canhão de elétrons de alta energia (até 2 MeV) e é focado por lentes condensadoras na superfície da amostra. O sistema de varrimento do feixe sobre a superfície da amostra, que está contida numa câmara de vácuo, consiste num sistema de deflexão que usa o campo magnético criado por bobinas para desviar os elétrons segundo diferentes eixos. Existe ainda um suporte para a amostra que permite a translação, rotação e inclinação da mesma.

A interação dos elétrons com a amostra pode ocorrer segundo processos distintos, havendo uma multivalência de funções associadas a este método. A dispersão dos elétrons causada pela camada atômica na superfície do material permite recriar a imagem da sua morfologia.

Neste trabalho, a técnica de SEM foi utilizada para avaliar a morfologia das pastilhas produzidas. Para tal foi utilizado um equipamento *Vega3SEM*. O feixe de elétrons foi acelerado com um potencial de 15 kV e foram usadas para a análise imagens retiradas com 6000 e 8000 vezes de ampliação.

Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

Neste caso, ainda usando como radiação incidente um feixe de elétrons, analisa-se o sinal dos elétrons que são transmitidos através da amostra. A amostra deve possuir uma espessura suficientemente fina para que a transmissão possa ocorrer sem que haja perdas de energia significativas. Um microscópio de TEM tem por base um sistema idêntico ao do SEM com lentes magnéticas e diafragmas que direcionam o feixe, que depois de transmitido pela amostra é detetado e permite formar a imagem associada ⁷⁰.

No presente trabalho as partículas produzidas por PLAL que se encontram em solução foram depositadas em grelhas de cobre com filme de carbono apropriadas para as medidas de TEM. Foi colocada uma gota da solução coloidal na grelha e foi permitido que esta secasse à temperatura ambiente para que depois pudesse ser usada no microscópio.

Para além da imagem morfológica foi possível realizar EDS (da definição em inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*) sobre as mesmas com o intuito de se proceder a uma análise química das amostras e consequentemente determinar qual a sua composição e percentagens relativas dos elementos que a constituem.

O equipamento utilizado foi um Hitachi H-900 acoplado a um EDS Bruker Nano GmbH Esprit 2.0. Foi utilizada uma tensão de aceleração do feixe de 200 kV.

Capítulo V.iii. Técnicas de caracterização ótica da pastilha e NPs

Como referido anteriormente neste trabalho, a fotoluminescência é uma propriedade de extrema importância no âmbito dos objetivos definidos para esta dissertação. A caracterização dos mecanismos de excitação e emissão do material é fundamental para a otimização das propriedades óticas que se pretende atingir em termos das aplicações do galato de zinco dopado com crómio.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando para o efeito um aparato experimental semelhante ao apresentado na Figura 19. Em particular, para medidas de estado estacionário foi utilizado um sistema *Fluorolog*[®]-3 da Horiba Scientific. Foi utilizada como fonte de excitação uma lâmpada contínua de Xe de 450 W, acoplada a um monocromador de excitação Gemini 180 com uma rede de difração de 1200 linhas/mm e uma distância focal de 180 mm, a qual permite selecionar o comprimento de onda de excitação na gama dos 220 nm aos 660 nm. Na deteção foi utilizado um monocromador de varrimento iHR550, tendo sido selecionada uma rede de difração de 1200 linhas/mm, com uma distância focal de 550 mm, e um detetor R928P PMT que permite medir na gama de 200 nm a 850 nm. De igual modo, o sistema *Fluorolog*[®]-3 com a lâmpada de Xe contínua foi utilizado para a realização das medidas de fotoluminescência de excitação (PLE). Esta tem como finalidade identificar quais os comprimentos de onda que são preferencialmente absorvidos pelas amostras e que permitem otimizar as propriedades de emissão da mesma. Por outras palavras, a técnica de PLE permite identificar qual a localização dos estados eletrónicos excitados que favorecem a emissão de um dado centro ótico ou quais os mecanismos que preferencialmente dão origem à emissão do mesmo. Nesta técnica o monocromador de excitação varre um intervalo de comprimentos de onda enquanto o monocromador de emissão está fixo num dos máximos de emissão o que permite detetar apenas os fótons responsáveis pelo povoamento desse máximo de emissão. Na técnica de fotoluminescência, o monocromador de excitação está fixo num dos comprimentos de onda já definidos pelo PLE e o monocromador de emissão varre comprimentos de onda dentro de um intervalo definido, permitindo ao detetor e subsequente programa de análise mostrar a intensidade de luz emitida pela amostra quando excitada com determinado comprimento de onda.

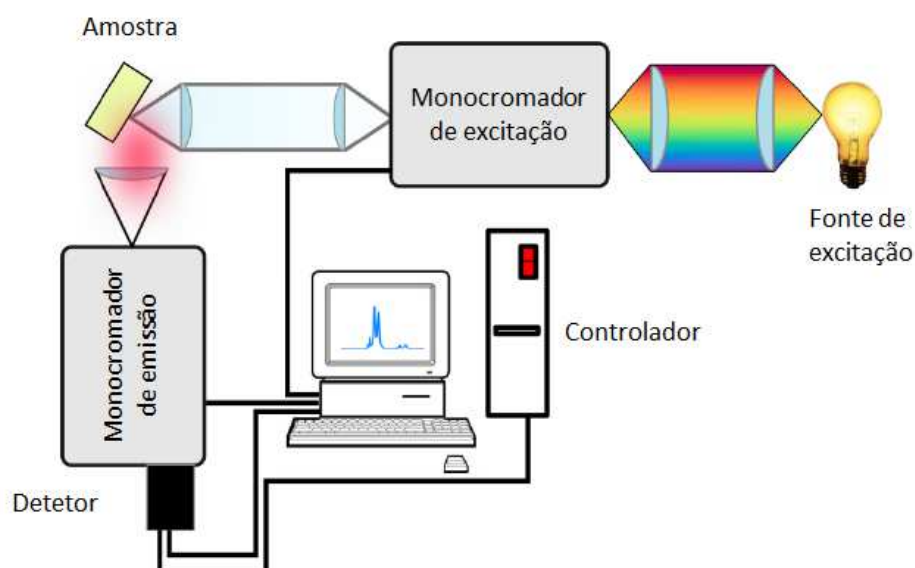


Figura 19: Esquema representativo do equipamento usado para as medidas de PL e PLE. Adaptado de ^{13,43}.

Para além da emissão sob condições de estado estacionário é importante avaliar o comportamento das amostras em estado transiente quer através de medidas de decaimento, quer diretamente pela medição de espectros resolvidos no tempo. No caso do $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ foram reportados na literatura ^{9,14,19} tempos de vida da emissão intraiónica do crómio (na região vermelha do espectro eletromagnético) na ordem dos minutos/horas, correspondendo à emissão persistente do ião. No caso das amostras em estudo neste trabalho, a determinação da emissão persistente foi realizada pela aquisição, a cada dois minutos, de espectros de fosforescência após a fonte de excitação ter sido desligada. Na excitação, o material foi irradiado durante 20 minutos com uma lâmpada ultravioleta de 254 nm (4,9 eV), em concordância com os resultados obtidos por PLE. Os espectros de fotoluminescência resolvida no tempo foram adquiridos no mesmo sistema descrito acima.

De forma a adquirir informação adicional relativa aos mecanismos envolvidos na luminescência das amostras estudadas, foram ainda realizadas medidas de fotoluminescências dependentes da temperatura. Estas medidas foram realizadas num espectralómetro de alta resolução (com passo abaixo de 0.5 Å) SPEX 1074 acoplado a um detetor PMT Hamamatsu R928 arrefecido. Como fonte de excitação foi utilizado um laser de He-Cd com comprimento de onda de 325 nm. As amostras foram arrefecidas num criostato de ponta fria, de hélio em ciclo fechado, que permite descer a temperatura das amostras aos ~ 12 K, permitindo a aquisição de espectros entre esta temperatura e a temperatura ambiente. Os espectros adquiridos em ambos os sistemas foram corrigidos relativamente à resposta dos detetores, da lâmpada de excitação e componentes óticos.

Capítulo VI. Descrição e análise de resultados experimentais

Capítulo VI.i. Caracterização estrutural

Difração de raios-X - XRD

A Figura 20 ilustra o difratograma do pó obtido a partir da trituração de uma das pastilhas sinterizadas, onde se identifica que o material produzido é polifásico, apresentando as fases do galato de zinco (*) e da β - Ga_2O_3 (o) nas proporções mencionadas na Tabela 3. Na amostra produzida não foram identificados vestígios de fases cristalinas adicionais, como por exemplo a de óxido de crômio, em conformidade com o esperado dada a baixa percentagem do dopante.

Através do difratograma e sabendo que o galato de zinco cristaliza em fase cúbica determinou-se o parâmetro de rede $a \approx 8,29 \text{ \AA}$, valor dentro do intervalo reportado na literatura ³¹.

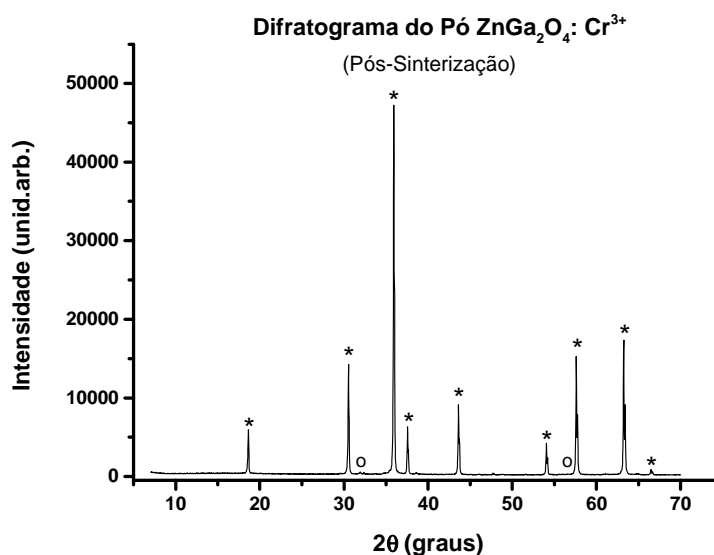


Figura 20: Difratograma do pó após sinterização (6 horas a 1300 °C).

Tabela 3: Características estruturais e composicionais da amostra após a sinterização.

Composto	Fórmula química	[%]	Estrutura cristalina	Grupo Pontual
Galato de Zinco	ZnGa_2O_4	97	Cúbica	$Fd3m$
Óxido de Gálio	Ga_2O_3	3	Monoclínica	C_2/m

Espetroscopia de Raman

A identificação das fases cristalinas das amostras produzidas, pastilha sinterizada e NPs abladas, foi também realizada usando espectroscopia de Raman, cujos espectros se encontram representados nas Figuras 21 e 22, respetivamente. Para comparação são também apresentados nos gráficos os espectros de Raman de amostras de referência de gália e de galato de zinco, crescidas na forma de fibras pela técnica de fusão de zona com laser (LFZ). Tanto no caso da pastilha como no caso das NPs foram adquiridos espectros em diferentes locais das amostras sendo possível identificar que estes exibem ressonâncias análogas. Tal evidencia uniformidade ao longo da superfície das amostras e o resultado espectral está em concordância com a presença das duas fases cristalinas identificadas por XRD.

As assinaturas dos modos vibracionais do galato de zinco ativos em Raman estão em conformidade com o descrito no Capítulo II e experimentalmente os modos A_{1g} , E_g e os três modos T_{2g} ocorrem a 717, 369, 272,6, 476 e 611 cm^{-1} , respectivamente. Alguns destes valores estão em concordância com os valores calculados apresentados no Capítulo II, nomeadamente os correspondentes ao modo A_{1g} (717 cm^{-1}) e a um dos modos T_{2g} (476 cm^{-1}). Contudo, refira-se também que o modo T_{2g} a 611 cm^{-1} foi também recentemente reportado em amostras de galato de zinco produzidas por reação de estado sólido ³⁶ e também em fibras crescidas por LFZ ³¹. A localização do modo E_g não tem sido consensual na literatura e, por exemplo, alguns autores reportaram esta ressonância a 638 cm^{-1} ³¹. No trabalho em estudo, o valor de E_g foi assinado à vibração 369 cm^{-1} , correspondendo à frequência mais próxima do valor esperado teoricamente (395 cm^{-1} , como indicado na Figura 5 do Capítulo II). De modo análogo, o modo observado a 272,6 cm^{-1} deve ser assinado ao primeiro modo de simetria T_{2g} . Entre 534 cm^{-1} e 670 cm^{-1} tem sido reportado na literatura a presença de modos devido a efeitos de segunda ordem ³⁶ e algumas destas ressonâncias foram observadas nas medidas experimentais das amostras em estudo.

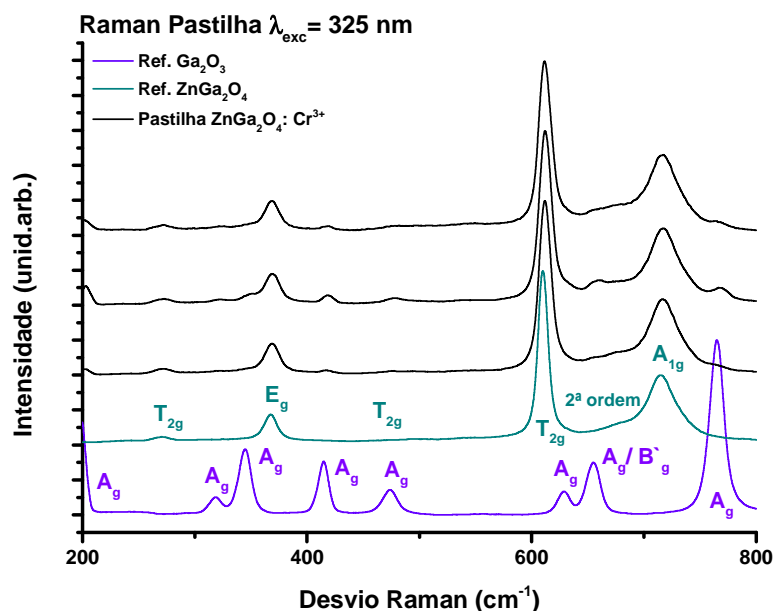


Figura 21: Espectros de Raman da pastilha de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ sinterizada ao ar a 1300 °C durante 6h. Para comparação são apresentados espectros de referência de amostras de galato de zinco e gália.

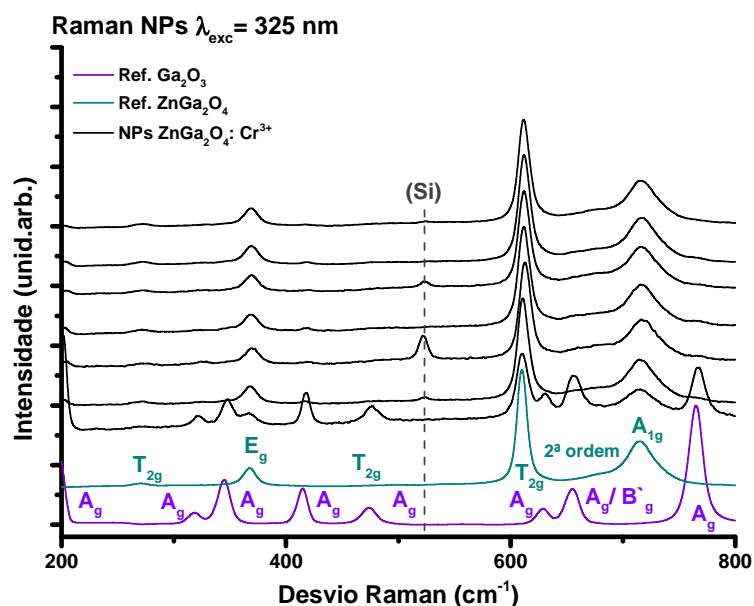


Figura 22: Espectros de Raman das NPs de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Para comparação são apresentados espectros de referência de amostras de galato de zinco e gália.

Como as amostras são polifásicas, e embora a fase do galato de zinco seja a dominante, é de esperar que possam também ser observados modos vibracionais associados à fase monoclinica $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. A comparação direta com o espectro de referência das fibras de gália crescidas por LFZ evidencia, nas amostras em estudo, ressonâncias nas mesmas localizações energéticas em concordância com a presença das duas fases cristalinas.

É de notar o aparecimento de um pico, no espectro relativo às NPs, não previsto para nenhum dos compostos, mas o mesmo pode ser identificado como pertencendo ao substrato de silício onde as NPs estavam depositadas.

Capítulo VI.ii. Caracterização morfológica

SEM

As Figuras 23 e 24 ilustram as micrografias de SEM realizadas sobre a pastilha sinterizada de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. As imagens referem-se à morfologia de superfície (Figura 23) e da secção transversal (Figura 24) da amostra.

A morfologia da superfície da pastilha, cuja imagem foi obtida sem que as amostras sofressem um polimento, revela um aglomerado de grãos com forma irregular. No entanto, a imagem da secção transversal permite identificar que os grãos possuem forma alongada, com comprimento de aproximadamente $2,8\ \mu\text{m}$. Este tipo de morfologia dos grãos do galato de zinco, na fase da espinela cúbica, tem sido reportado por vários autores tanto em amostras produzidas por reação de estado sólido⁷¹ como em amostras produzidas por via química⁵⁰.

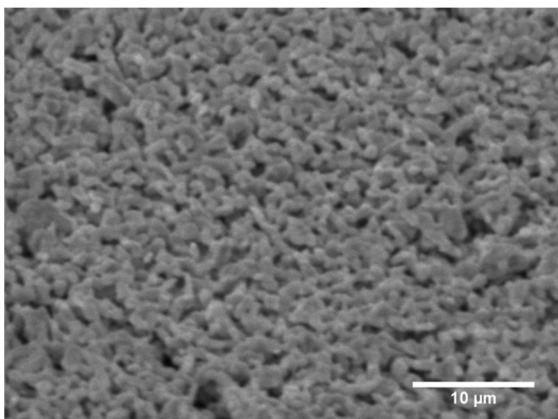


Figura 23: Imagem de SEM da superfície da pastilha sinterizada

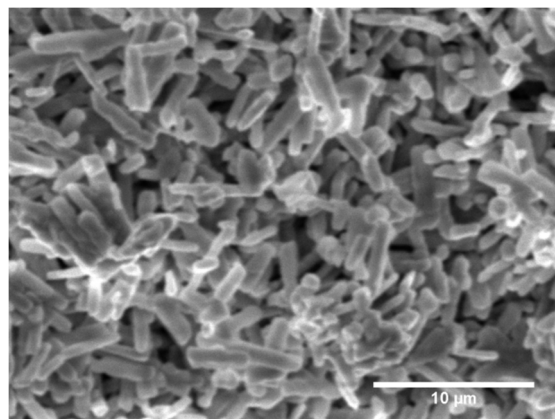


Figura 24: Imagem de SEM da secção transversal da pastilha sinterizada

TEM

No caso das NPs produzidas por PLAL a morfologia das amostras foi avaliada por TEM, como se ilustra na Figura 25. Paralelamente, foi realizada análise química elementar por EDS, assim como imagens de TEM de mapas de composição como se ilustra na Figura 26. As imagens de TEM evidenciam três tipos de estruturas: poliedros, agulhas e nanopartículas cuja morfologia foi difícil de identificar devido ao seu tamanho reduzido.

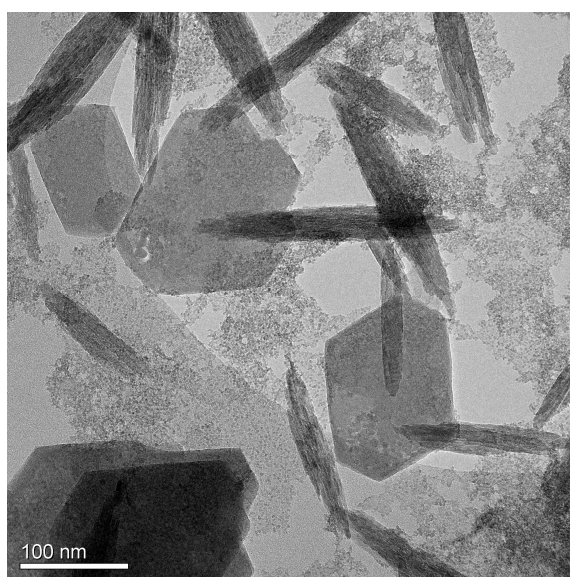
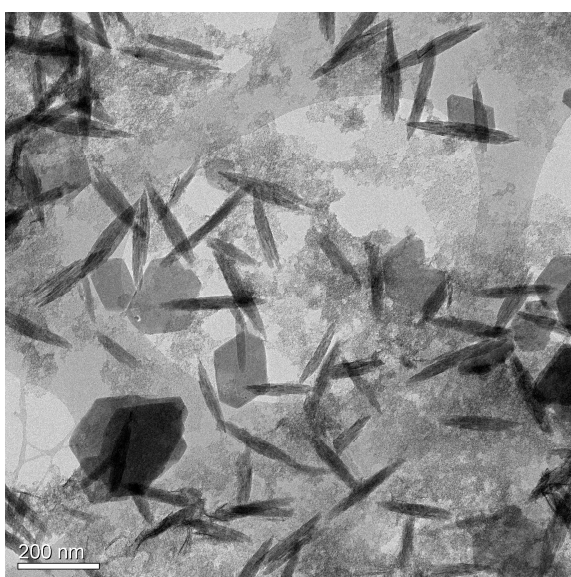


Figura 25: Imagem TEM das NPs resultantes da ablação da pastilha de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ em água destilada.

As imagens de TEM correspondentes aos mapas de composição sugerem que os poliedros e as nanopartículas mais pequenas são essencialmente devidos à fase de ZnGa_2O_4 enquanto as agulhas, onde o zinco está maioritariamente ausente, se associam à fase da gália. É evidente ainda uma larga distribuição de tamanhos dos poliedros de galato de zinco, tendo sido identificados tamanhos entre 100 e 700 nm. Relativamente às nanopartículas de galato de zinco não foi possível determinar um tamanho médio através da análise efetuada devido ao seu tamanho reduzido (alguns nm) e ao elevado grau de agregação. Quanto às agulhas de gália, estas também apresentam tamanhos diversos, na sua maioria com comprimentos superiores a 300 nm.

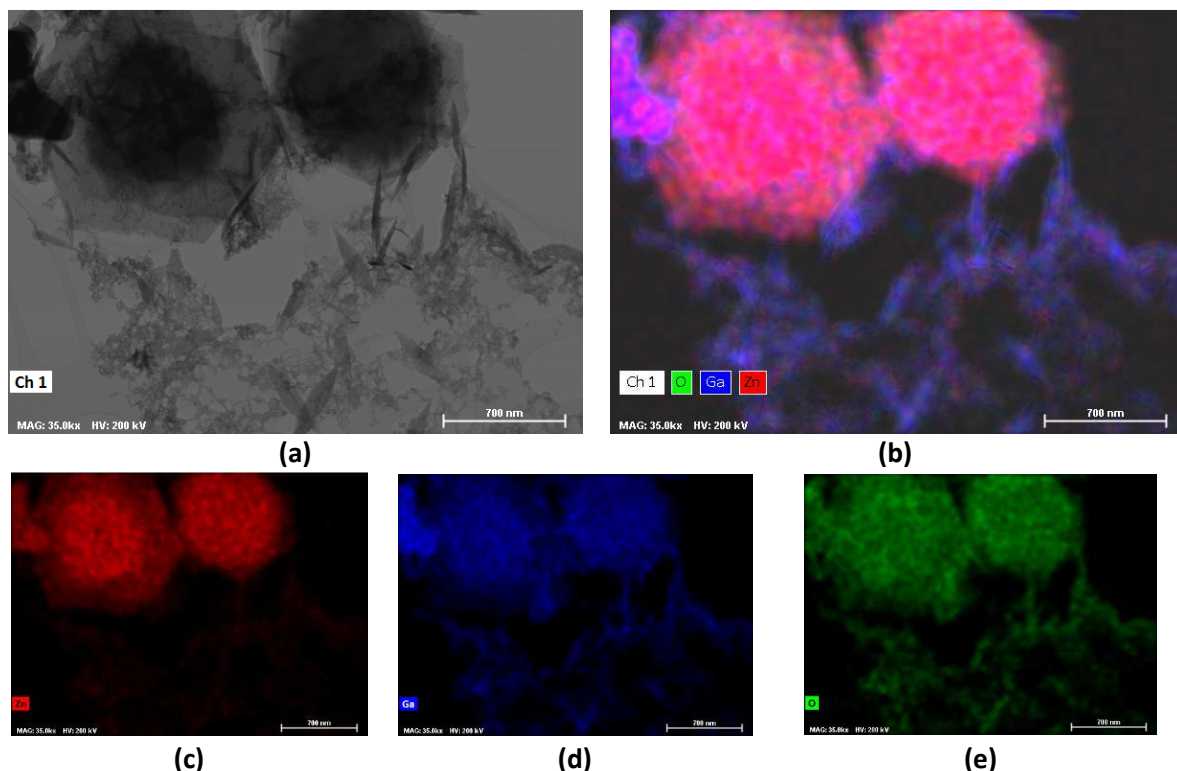


Figura 26: Imagem de TEM (a) e respectivos mapas de EDS correspondentes a diferentes elementos: (b) global (O, Ga, Zn); (c) Zn; (d) Ga; (e) O.

Capítulo VI.iii. Caracterização ótica

As Figuras 27 e 28 ilustram os espectros de PLE monitorizados na emissão dos iões de crómio nas pastilhas sinterizadas e nas NPs, respetivamente. Os espectros, realizados à temperatura ambiente, revelam várias bandas de excitação centradas sensivelmente a 2,3; 3,1; 4,0; 4,6 e 5,1 eV na pastilha e 2,3; 3,1; 3,6; 4,6 e 5,1 eV nas NPs. Em conformidade com o discutido nos Capítulos II e III e com os diagramas de níveis apresentados nas Figuras 10, 11, 29 e 30, os máximos de excitação são assinados a transições intraiónicas do Cr^{3+} , provenientes do estado fundamental do ião para os seus estados excitados, ou seja, $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2 (^4\text{F})$ (2,3 eV), $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1 (^4\text{F})$ (3,1 eV) e $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1 (^4\text{P})$ (4,6 eV). Para além destas, os espectros evidenciam também a transição do estado fundamental para o mínimo da banda de condução ($^4\text{A}_2 \rightarrow \text{BC}$) a 3,6/4,0 eV e a banda de excitação mais intensa ocorre a 5,1 eV coincidente com a região onde são esperadas transições relacionadas com processos de transferência de carga (CTB) e com o hiato energético do galato de zinco^{23,72}. Em ambos os tipos de amostras identifica-se que a melhor zona para excitar a emissão do Cr^{3+} ocorre na região ultravioleta, nomeadamente por excitação na zona de CTB e/ou banda a banda. Embora ocorra similaridade nos espectros de PLE das pastilhas e das NPs a intensidade relativa da banda de excitação no ultravioleta é superior no caso das NPs o que significa que a excitação da emissão do ião com luz ultravioleta é favorecida nas NPs.

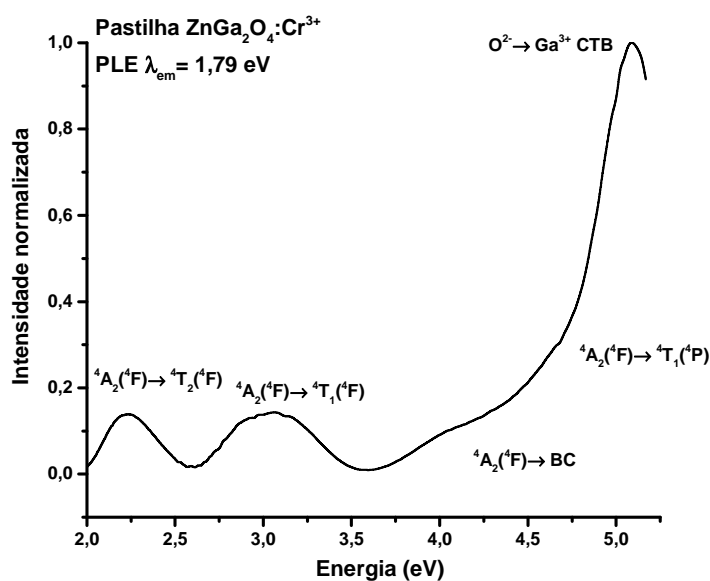


Figura 27: Espectro de PLE da pastilha de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ monitorizado a 1,79 eV. O espectro foi obtido à temperatura ambiente.

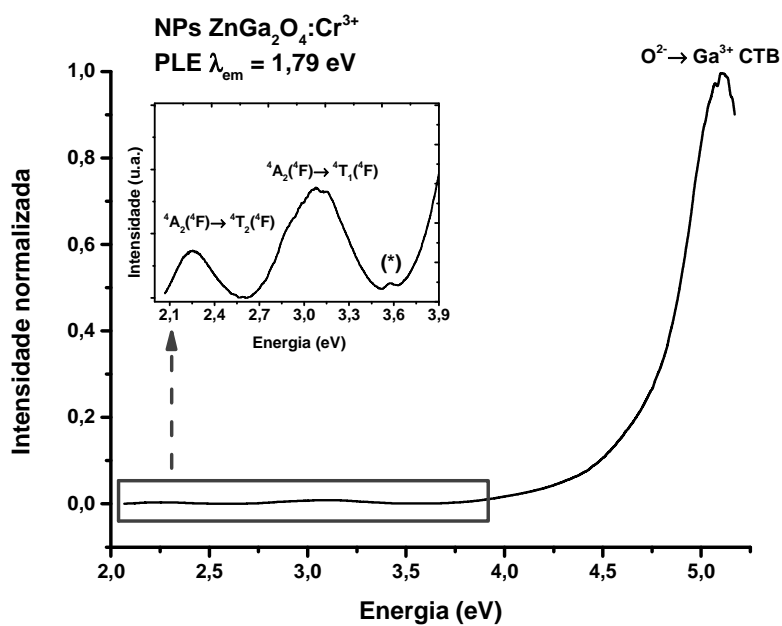


Figura 28: Espectro de PLE das NPs de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ monitorizado a 1,79 eV. O espectro foi obtido à temperatura ambiente.

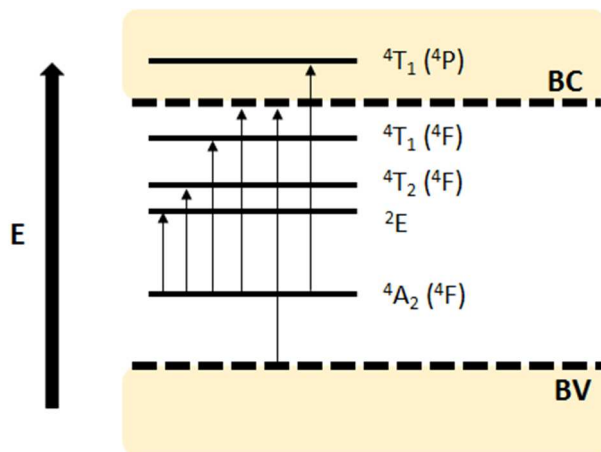


Figura 29: Diagrama esquemático das bandas de excitação (e absorção) no $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

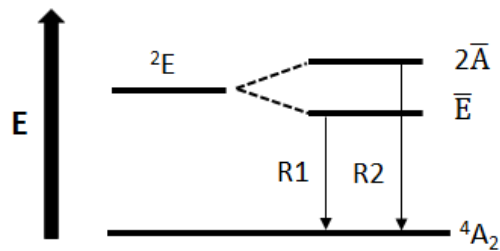


Figura 30: Diagrama esquemático do levantamento da degenerescência do estado ${}^2\text{E}$ (em campo octaédrico, O_h) por efeito da distorção trigonal (D_{3d}) conduzindo à observação das linhas de zero fonões, R1 e R2, do íon Cr^{3+} .

Nas Figuras 31 e 32 representam-se os espectros de emissão em estado estacionário observados à temperatura ambiente sob excitação a $\sim 5,0$ eV para as pastilhas sinterizadas e para as NPs. Em ambos os casos os espectros registados sob outras energias de excitação estão inseridos nas figuras. A emissão do Cr^{3+} ocorre na região vermelha/NIR do espectro eletromagnético e o resultado corresponde à sobreposição espectral de vários centros óticos relacionados com a presença do crómio na fase dominante do galato de zinco (a emissão do crómio na gália está documentada na literatura e apresenta diferentes características espectrais⁷³). Os íões de Cr^{3+} não perturbados substituem preferencialmente os íões de Ga^{3+} que ocupam posições octaédricas distorcidas (D_{3d}) na rede do galato de zinco dando lugar a duas linhas de zero fonões (LZF), R1 e R2, sensivelmente a 1,81 eV, que resultam do levantamento da degenerescência do nível ${}^2\text{E}$ nos níveis $\bar{\text{E}}$ e $2\bar{\text{A}}$ quando ocorre uma distorção trigonal do campo cristalino local (Figura 30). Para além das duas LZF, como o resultado do acoplamento do íão à rede dá lugar a uma banda de emissão estruturada, são visíveis vários modos vibracionais.

Para além das linhas R1 e R2 ($\sim 1,81$ eV) existe outra linha localizada a 1,78 eV, denominada N2, e que está associada a outro centro ótico relacionado com o íão de crómio sujeito a um campo octaédrico ligeiramente distorcido devido à presença de defeitos na vizinhança. Em particular, no caso da linha N2, tem sido reportado que o campo é distorcido devido à presença de um defeito *antisite* que consiste na presença de um íão de gálio no local tetraédrico do íão de zinco como primeiro vizinho catiónico²⁵. Esta assinatura não é consensual na literatura, uma vez que alguns autores associam a linha N2 a uma distorção causada pela presença de uma lacuna de íão de zinco na vizinhança do íão de crómio⁷².

Apesar de não ser possível defini-las diretamente com as medidas feitas neste trabalho, têm sido reportadas na literatura outras linhas N, como a linha N1, também associada à presença de um defeito *antisite*, mas neste caso existe um íão de zinco a tomar o lugar de um íão de gálio na rede ao longo do eixo C_3 ^{23,72}. Outra é a linha N3, que tem sido associada à emissão do íão quando sujeito a uma distorção do campo causada pela existência de pares $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ em locais catiónicos vizinhos⁷². Todos estes centros exibem forte acoplamento à rede manifestado pela estrutura vibracional das bandas de emissão. A sobreposição espectral dos vários centros óticos impede uma classificação individual da progressão vibracional. Nas Figuras 31 e 32 são visíveis modos vibracionais de Stokes (PSB(R-S)) e Anti-Stokes (PSB(R-AS)) que ocorrem respetivamente a menores e maiores energias das linhas R.

O comportamento da emissão foi estudado em função da temperatura no intervalo entre 14 K e a temperatura ambiente. Neste caso a excitação das amostras foi realizada com a linha de 325 nm de um laser de He-Cd, ou seja com uma energia de $\sim 3,8$ eV nas proximidades da banda de excitação $^4A_2 \rightarrow BC$. Os resultados obtidos para as pastilhas sinterizadas e para as NPs estão ilustrados nas Figuras 33 e 34, respectivamente. Apenas se ilustram os espectros na região de maiores energias de modo a mostrar com detalhe a região das linhas R e N. A baixa temperatura, e sob as condições de excitação utilizadas, é evidente que no caso das pastilhas, os centros N (apelidados de centros dependentes da estrutura, porque se associam à existência de defeitos pontuais/estruturais na vizinhança próxima dos íons de Cr^{3+} ^{17,46,50}) possuem uma intensidade de emissão (pico) comparável à do Cr^{3+} não perturbado enquanto no caso das NPs as linhas R são claramente mais intensas. Contudo, o aumento da temperatura favorece de forma significativa o decréscimo da emissão das linhas N nas pastilhas enquanto no caso das NPs a intensidade de emissão das linhas N permanece praticamente inalterada. Relativamente às linhas R, e para altas temperaturas, também é visível um decréscimo da intensidade de emissão.

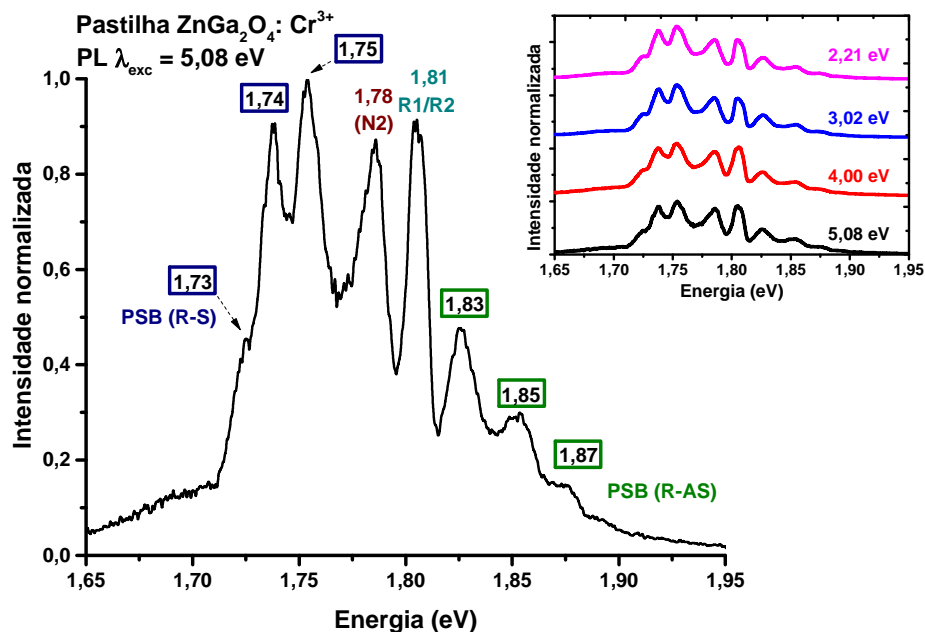


Figura 31: Espectro de fotoluminescência da emissão do Cr^{3+} observado na pastilha sinterizada de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. O espectro foi registrado à temperatura ambiente sob excitação no ultravioleta. Inserido: luminescência intraíônica observada sob outras energias de excitação.

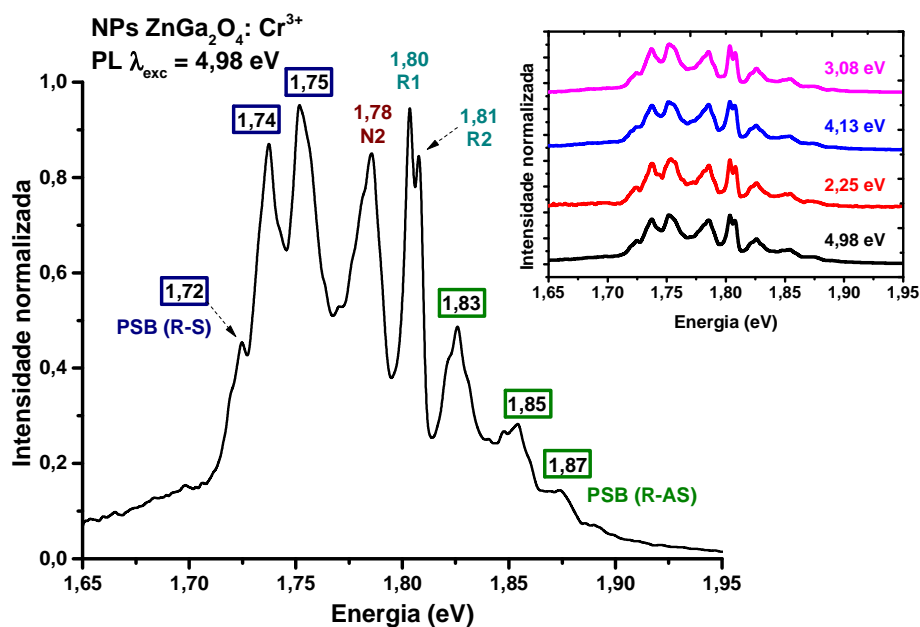


Figura 32: Espectro de fotoluminescência da emissão do Cr^{3+} observado nas NPs de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ produzidas por PLAL. O espectro foi registrado à temperatura ambiente sob excitação no ultravioleta. Inserido: luminescência intraíônica observada sob outras energias de excitação.

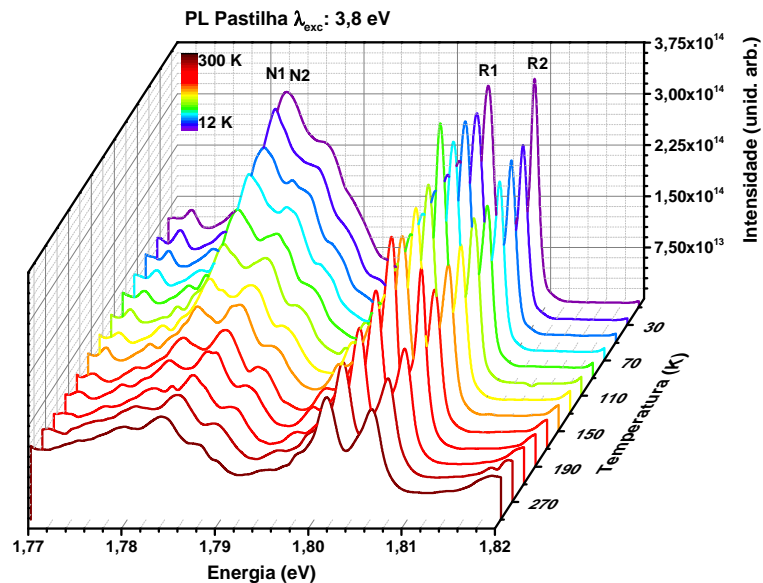


Figura 33: Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a pastilha sinterizada de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

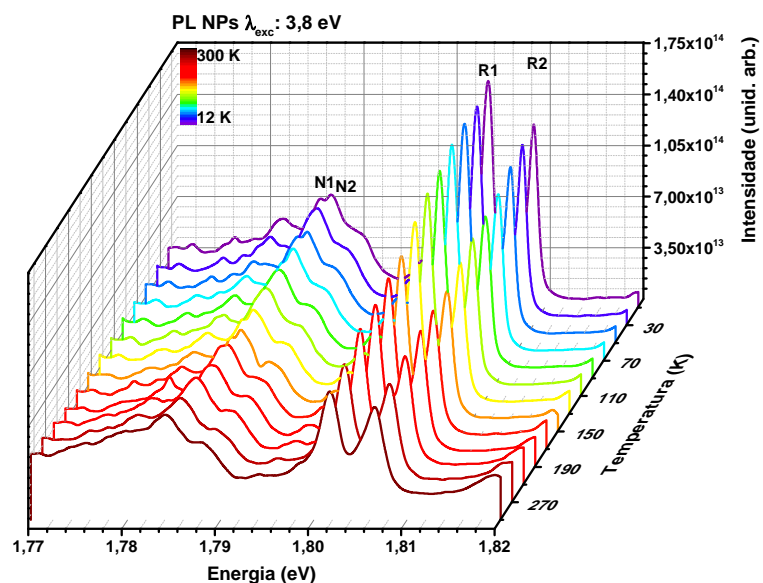


Figura 34: Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para as NPs de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ obtidas por PLAL.

Tipicamente, da dependência da intensidade de emissão com a temperatura e para os casos de um único centro ótico, é possível inferir quanto à energia de ativação para os processos não radiativos que competem com os radiativos utilizando a Eq. 7 descrita no Capítulo III. Contudo, no caso em análise, a sobreposição espectral dos vários centros óticos, cuja desconvolução é difícil por não se ter informação da forma espectral individual de cada um dos centros, impede este tipo de cálculo pelo que a análise de resultados foi feita numa perspetiva mais qualitativa.

Como se ilustra na Figura 35 (a) e (b) com o aumento da temperatura as linhas de emissão alargam e o máximo de emissão desvia-se para menores energias, tanto para a linha R1 como para a linhas R2. Este comportamento é justificado pelo modelo da coordenada configuracional discutido no Capítulo III, segundo o qual a largura a meia altura das LZF (ΔE_R) e a posição do

máximo (E_R) de emissão seguem uma dependência com a temperatura descrita pelas Eq. 9 e Eq. 10, respetivamente ^{74,75}, onde a interação dos níveis eletrónicos do ião com os vibracionais é mediada pela população vibracional. $\hbar\omega_q$ é a energia dos fonões envolvidos, α e β são constantes e os valores $\Delta E_R(0)$ e $E_R(0)$ correspondem aos ajustes obtidos quando $T \rightarrow 0$ K ^{74,75}.

$$\Delta E_R(T) = \Delta E_R(0) + \frac{\beta}{\exp(\hbar\omega_q/k_B T) - 1} \quad \text{Eq. 9}$$

$$E_R(T) = E_R(0) - \frac{\alpha}{\exp(\hbar\omega_q/k_B T) - 1} \quad \text{Eq. 10}$$

No presente trabalho foi apenas realizado o ajuste à evolução da posição do máximo das linhas R em função da temperatura de acordo com a Eq. 10 e o melhor ajuste aos pontos experimentais encontra-se representado pela linha a cheio na Figura 35 (c) e indicado na tabela incluída na figura.

Admitindo válida a aproximação $\hbar\omega_q \ll k_B T$, a partir da Eq. 10 pode ser estimada a temperatura de Debye efetiva, $T_D = \hbar\omega_q/k_B$ ⁷⁵ o que conduz a valores de 438 K e 348 K para as pastilhas (estimada a partir das linhas R1 e R2, respetivamente) enquanto os valores obtidos nas NP se encontram mais próximos entre si (255 K e 232 K). Independentemente da temperatura efetiva de Debye ser distinta quando estimada a partir das duas linhas (provavelmente devido ao acoplamento vibracional ser diferente nos diferentes estados eletrónicos) os resultados obtidos indicam de forma clara um decréscimo da temperatura de Debye com a diminuição do tamanho do material. Consequentemente, várias outras propriedades entre as quais ponto de fusão, calor específico, etc podem ser afetadas. Comparativamente aos materiais em volume, a principal razão para o decréscimo da temperatura de Debye em nanomateriais deve-se à presença de uma elevada fração de átomos de superfície (com o decréscimo do tamanho das partículas, aumenta a razão superfície/volume e consequentemente a energia de superfície) e à relaxação de fonões de superfície nos nanomateriais.

Os espectros de PL da Figura 35 evidenciam ainda a multifuncionalidade dos materiais produzidos. Por um lado, e como se destacará nos próximos parágrafos, o galato de zinco dopado com crómio exhibe propriedades notáveis para ser utilizado em bioimagem nomeadamente utilizando as propriedades de luminescência persistente que lhe são inerentes. Por outro lado, a localização energética, dependente da temperatura, das linhas R constitui um potencial termómetro ótico. Neste último caso, os nanomateriais produzidos por PLAL poderão ser incorporados em células/tecidos e a localização energética das linhas R poderá ser utilizada para monitorar a temperatura local dos mesmos, funcionando como sensor de temperatura.

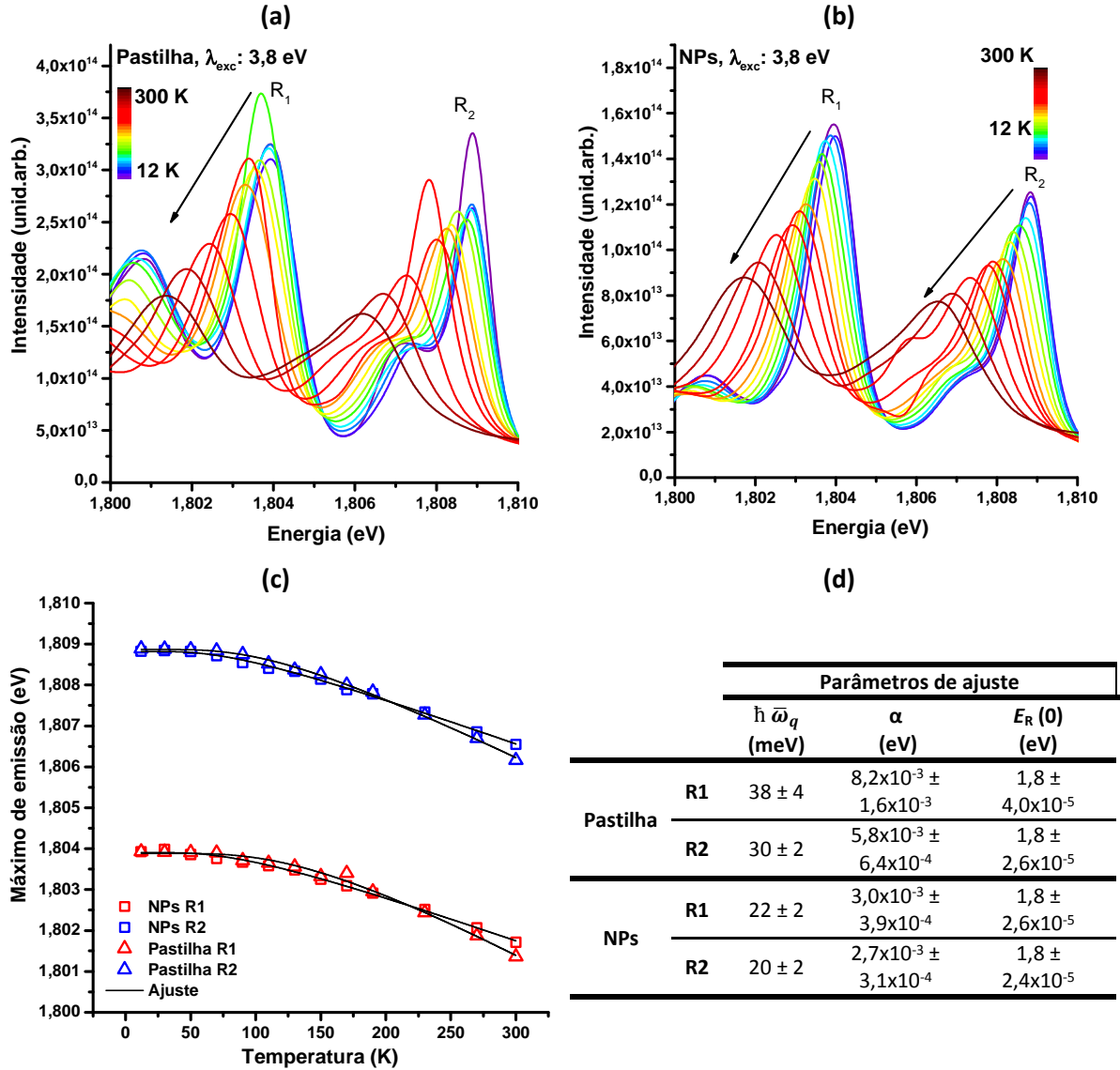


Figura 35: Espectros de fotoluminescência das linhas R em função da temperatura para as pastilhas (a) e NPs (b). (c) Dependência da posição do máximo de emissão em função da temperatura para as linhas R1 e R2 (quadrados para as NPs e triângulos para a pastilha) e correspondente ajuste teórico de acordo com a Eq.(10). (d) Tabela com parâmetros obtidos no ajuste.

Na Figura 36 é feita uma comparação da luminescência, em condições de estado estacionário, das amostras em estudo neste trabalho. Para o caso das pastilhas sinterizadas são ainda apresentados espectros obtidos em estado transiente (parte superior da Figura 36) adquiridos após 2 minutos e 2 horas e 44 minutos após cessar da excitação. Para tal utilizou-se como excitação fótons de 4,9 eV de energia (com recurso a uma lâmpada de luz ultravioleta de comprimento de onda de 254 nm) irradiando as amostras durante 20 minutos. Após ter cessado a excitação foram registados espectros luminescência durante várias horas a cada 2 minutos.

Refira-se que no trabalho aqui apresentado o decaimento da LLP foi apenas estudado para as pastilhas, uma vez que a relação sinal/ruído observada na NPs não permitiu a realização deste estudo nas mesmas, o que se deve à reduzida concentração de centros emissores comparativamente ao caso das pastilhas, condicionando assim a intensidade da emissão observada.

Na Figura 36 (a), (b) e (c) apresentam-se fotografias da emissão do crómio nas pastilhas e na solução com NPs.

A comparação dos espectros (à temperatura ambiente) em regime transiente ($t = 2 \text{ min}$ e $t = 2 \text{ h } 44 \text{ min}$) apresentados na Figura 36 com os de estado estacionário ($t = 0$) permite assumir a existência de outras linhas N que dantes estariam camufladas, sendo que o tempo de vida associado às linhas R já foi reportado na literatura como estando na ordem dos milissegundos. Em particular, a análise dos espectros obtidos para tempos longos após a cessação da excitação revelam que a LLP é essencialmente atribuída aos centros N2 e outros possíveis centros N, em conformidade com o que tem também sido reportado na literatura por outros autores utilizando diferentes métodos de crescimento^{9,25}.

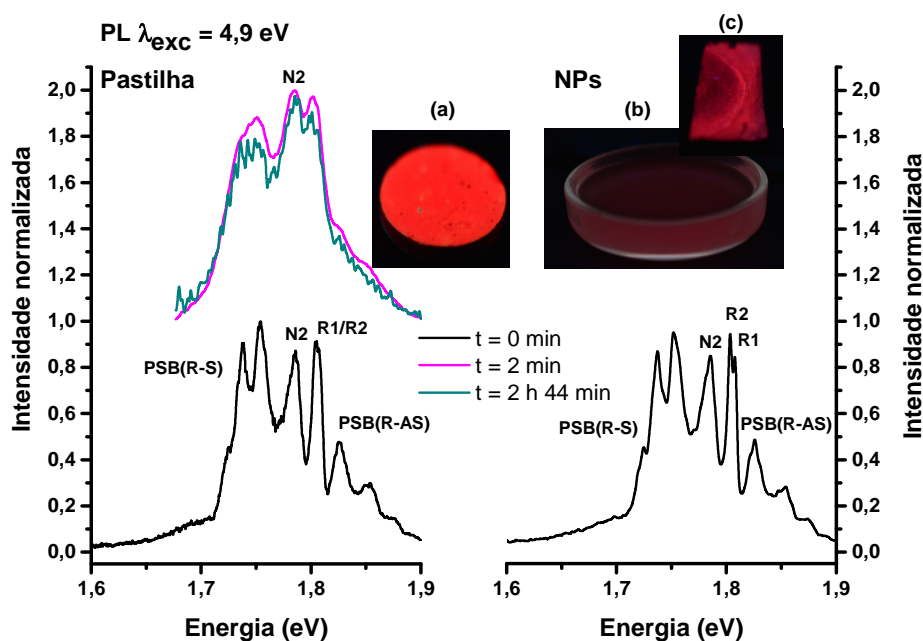


Figura 36: Comparação dos espectros, à temperatura ambiente, de emissão, em condições de estado estacionário ($t = 0$), da pastilha (esquerda) das NPs (direita) com energia de excitação de 4,9 eV. Espectros de LLP da pastilha sinterizada de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ para diferentes tempos ($t = 2 \text{ min}$ e $t = 2 \text{ h } 44 \text{ min}$) após desligar a fonte de excitação de 4,9 eV. Fotografias da pastilha (a), da solução de ablação (b) e das NPs depositadas num substrato de silício (c) quando expostas a uma lâmpada ultravioleta com energia de 4,9 eV.

Na Figura 37 apresenta-se o decaimento da intensidade da emissão vermelha nas pastilhas sinterizadas após o fim da excitação com fótons de 4,9 eV durante 20 minutos (LLP ou decaimento *afterglow*). Durante os primeiros minutos a intensidade da emissão decresce rapidamente sendo que com o passar do tempo o decréscimo não é tão pronunciado.

Como referido no Capítulo III, é globalmente aceite que o fenómeno de LLP reside no aprisionamento e libertação de portadores de carga em níveis energéticos que servem como armadilhas (em inglês *trap*), que surgem como consequência da presença de defeitos na rede. A captura de um eletrão pelas *traps* está geralmente ligada à deslocalização do eletrão, como por exemplo na situação em que o nível de energia para o qual o eletrão é excitado se localiza acima da banda de condução da matriz hospedeira (fotoionização). O eletrão tem assim a capacidade de percorrer grandes distâncias dentro do material até ser capturado pelas *traps*. A deslocalização ocorre facilmente para eletrões em orbitais 3d, o que torna a escolha de iões de metais de transição como o Cr^{3+} de interesse neste estudo. Outro caso que pode levar ao aprisionamento

dos portadores de carga nestas armadilhas é a passagem dos mesmos por efeito túnel quando o nível da *trap* está suficientemente próximo dos estados excitado dos iões ⁷⁶.

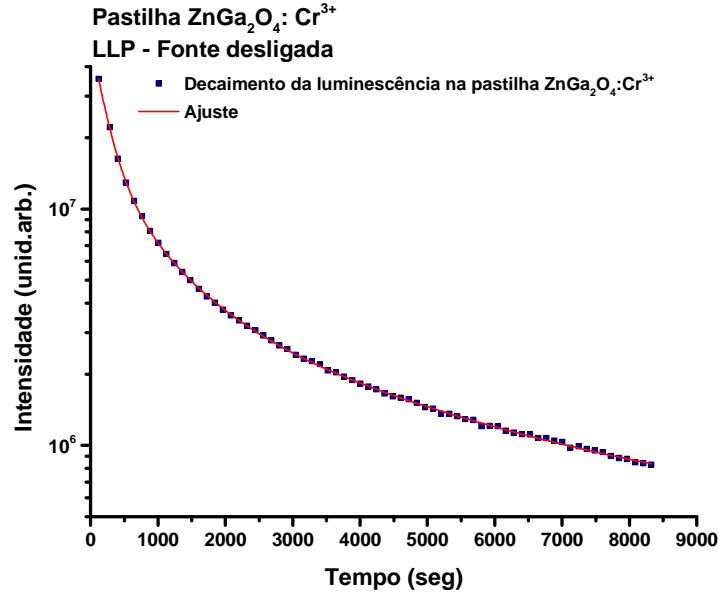


Figura 37: Intensidade da emissão persistente vermelha da pastilha sinterizada de ZnGa₂O₄:Cr³⁺ após irradiação com fótons de 4,9 eV (lâmpada UV de 254 nm) durante 20 minutos (também designado por decaimento *afterglow*).

O longo tempo de emissão está diretamente ligado à profundidade dos níveis armadilha, ou seja, à energia que é necessária fornecer para que o eletrão seja libertado. No caso em que exista uma única *trap* o decaimento observado corresponde a um processo de cinética de 1ª ordem, esperando-se pois um perfil de decaimento exponencial descrito por $I = \frac{I_0}{(1+\gamma t)^n}$, frequentemente modelada por $I = I_0 + \alpha_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)$ quando $n=1$, onde I é a intensidade de LLP em qualquer instante t após a cessação da excitação de iluminação, I_0 . n , γ e α são constantes (n corresponde à ordem da cinética: 1ª, 2ª, etc.) e τ refere-se à constante de decaimento. No caso de um processo de cinética de primeira ordem numa representação semi-logarítmica esperar-se-ia uma reta num gráfico de $I = f(t)$, cujo declive permitiria a determinação da constante de decaimento. Claramente este não é o caso ilustrado na Figura 37 pelo que é necessário considerar processos de cinética de ordens superiores. Neste caso, e seguindo a aproximação de Van den Eeckhout e outros ⁷⁷, o decaimento pode ser ajustado a um comportamento multiexponencial a partir do qual a profundidade as constantes de decaimento podem ser estimadas. Os resultados experimentais indicam que, no tempo analisado após a cessação da excitação, o melhor ajuste é conseguido considerando três decaimentos exponenciais (processo de 3ª ordem) com constantes de tempo de $\tau_1 = 208 \pm 4$ s, $\tau_2 = 813 \pm 74$ s e $\tau_3 = 3570 \pm 700$ s correspondendo a decaimentos aqui distinguidos por rápidos, médios e lentos, respetivamente. Os valores obtidos estão em concordância com os registados por outros autores utilizando o mesmo procedimento indicando que a LLP ocorre devido à presença de múltiplas *traps* a diferentes profundidades energéticas^{24,25}. A componente lenta do decaimento, observada para maiores tempos, é fortemente responsável pelo comportamento LLP observado e deve-se essencialmente ao centro N2. Embora este procedimento de ajuste seja frequentemente adotado o modelo não tem em consideração os efeitos de *retrapping* e consequentemente não permite uma clarificação dos processos de captura e libertação dos portadores de carga pelos níveis armadilha. Uma análise mais detalhada deste processo requer a utilização de técnicas complementares de análise

espetroscópica, nomeadamente estudos de termoluminescência que permite de forma efetiva identificar a profundidade das *traps*. Neste caso, como esperado, o aumento da temperatura favorece os processos não radiativos comparativamente aos radiativos conduzindo a um decréscimo da intensidade e simultaneamente é possível estimar o número de portadores libertados das *traps* e a profundidade energética das mesmas. Em particular, a análise do decaimento de *afterglow* em função da temperatura e para o caso em que apenas existe uma única *trap*, segue também uma lei exponencial expressa por $\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$ onde s corresponde a um fator de frequência, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. E corresponde à energia da profundidade da *trap*, a qual pode ser determinada a partir de um gráfico do decaimento em função da temperatura.

Capítulo VII. Conclusões e possível trabalho futuro

Neste trabalho foram produzidas e estudadas amostras de ZnGa_2O_4 dopadas com crômio com a finalidade de analisar a luminescência do ião trivalente tendo em vista a aplicação desta matriz dopada em marcadores biológicos. Para essa finalidade são requeridos materiais com tamanho nanométrico que foram produzidos pela primeira vez no Departamento de Física pela técnica de ablação por laser pulsado em meio líquido. Para tal foram produzidas pastilhas cerâmicas por reação de estado sólido, tendo sido usada uma relação estequiométrica dos precursores que corresponde à composição ótima reportada na literatura para a otimização das propriedades luminescentes. Estas pastilhas sinterizadas, utilizadas como amostras de referência, serviram também como alvos para a ablação laser. A caracterização das amostras de referência e das nanopartículas foi realizada com base num conjunto de técnicas experimentais avançadas nomeadamente difração de raios-X, espectroscopia de Raman, microscopia eletrónica (de varrimento e transmissão), espectroscopia de dispersão eletrónica, fotoluminescência em estado estacionário e transiente, fotoluminescência de excitação e fotoluminescência em dependência com a temperatura. Estas técnicas permitiram obter informações quanto à estrutura cristalina, morfologia e análise elementar, e propriedades luminescentes das amostras de referência e das nanopartículas. Como identificado por difração de raios-X e espectroscopia de Raman, as pastilhas sinterizadas produzidas por reação de estado sólido correspondem a um material policristalino e polifásico, cristalizando na fase maioritária da espinela cúbica do ZnGa_2O_4 e na fase minoritária de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Morfologicamente as pastilhas são constituídas por grãos alongados com comprimento médio de 2,8 μm , como constatado pela análise em microscopia eletrónica de varrimento. A ablação das pastilhas com um laser de alta potência com comprimento de onda de 1064 nm permitiu a obtenção de nanopartículas em água. Por espectroscopia de Raman, verificou-se que as nanopartículas produzidas por PLAL mantêm as mesmas fases cristalinas que o alvo precursor ($\text{c-ZnGa}_2\text{O}_4$ e fase minoritária de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$). A análise por microscopia eletrónica de transmissão permitiu identificar três tipos de partículas com morfologias distintas: agulhas (~ 300 nm de comprimento), poliedros (entre 100 e 700 nm de largura) e NPs com alguns nanómetros, cuja morfologia não foi possível identificar. De acordo com a análise de elementos foi possível associar as partículas com forma de agulha à gália e os poliedros e NPs com tamanho mais reduzido ao galato de zinco.

A caracterização ótica das amostras evidenciou que a emissão intraiónica do Cr^{3+} na região vermelho/NIR é excitada por várias bandas de excitação correspondentes a transições internas do ião Cr^{3+} assim como por bandas de excitação que se podem associar a transições do estado fundamental para a banda de condução e bandas de transferência de carga (sobrepostas com o hiato energético do material). Estas últimas ocorrem na região ultravioleta do espectro eletromagnético e correspondem às bandas de excitação de maior intensidade o que nos permite inferir que a emissão intraiónica é preferencialmente povoada através deste processo. Sob excitação nesta gama espectral foi possível observar a olho nu, à temperatura ambiente, a emissão vermelha associada ao Cr^{3+} tanto nas pastilhas como nas nanopartículas. Os espectros de fotoluminescência de excitação revelam ainda uma diferente intensidade relativa nas bandas de excitação, sendo mais favorável a excitação no ultravioleta no caso das nanopartículas. À temperatura ambiente, foi possível identificar, para os dois tipos de amostras, que a emissão vermelha corresponde a uma sobreposição de centros óticamente ativos relacionados com o Cr^{3+} caracterizados pela emissão do ião em lugares não perturbados e com vizinhanças próximas distintas. Este resultado está em concordância com a literatura e permitiu discutir as linhas de zero fonões R e N associadas a diferentes tipos de centros. Os estudos da dependência com a temperatura da luminescência do ião permitiram verificar, embora de forma qualitativa, que a intensidade de emissão dos centros não é idêntica no caso das pastilhas e das nanopartículas. Em

particular, a intensidade dos centros N decresce mais rapidamente com o aumento da temperatura no caso das pastilhas enquanto se mantém praticamente constante no caso das nanopartículas o que constitui um bom indicador para a utilização das mesmas em biomarcadores, embora essa aplicação requiera uma maior concentração de centros emissores comparativamente ao que foi medido neste trabalho.

As análises em estado transiente revelaram que o centro responsável pela luminescência persistente é o centro N2 (a intensidade das linhas R decresce rapidamente com o tempo; o seu tempo de vida é da ordem dos *ms*) e o estudo do decaimento de *afterglow* (evolução da intensidade da luminescência persistente em função do tempo após a cessação da excitação) após a cessação da excitação das pastilhas com fótons de 4,9 eV durante 20 minutos revelou que a emissão vermelha persiste durante duas horas e meia. O comportamento da emissão foi ajustado a um processo de cinética de terceira ordem considerando para o efeito três decaimentos (rápido, médio e lento) cujos valores se encontram na ordem de grandeza referida na literatura ²⁵. Este estudo foi realizado apenas nas pastilhas dado que a relação de intensidade sinal/ruído nas nanopartículas é baixa.

Embora os resultados apresentados neste trabalho exploratório sejam bastante promissores para a aplicação em biomarcadores luminescentes há questões que ainda têm de ser otimizadas e determinadas para esse tipo de aplicações. Em particular, toda a cinética do decaimento de *afterglow* deve ser acompanhada com estudos que permitam a identificação da localização energética das *traps* na captura e libertação dos portadores de carga sendo necessária a prossecução de estudos óticos adequados entre os quais a termoluminescência. Paralelamente, é relevante a dispersão das nanopartículas e seus aglomerados o que requer um estudo sistemático de parâmetros de otimização no crescimento das mesmas, incluindo a adoção de diferentes solventes biocompatíveis. Simultaneamente, a concentração de centros óticamente ativos tem que ser aumentada de modo a podermos obter luminescência persistente de intensidade significativa nas nanopartículas. Entre os processos que podem conduzir a esta melhoria encontra-se a codopagem das nanopartículas que terá que ser testada. Em suma, estes e outros trabalhos futuros terão que ser realizados para otimizar as propriedades do material para as aplicações mencionadas. Tendo em conta os resultados obtidos, será necessária uma análise mais aprofundada do comportamento térmico das NPs. Tendo em conta a possível multifuncionalidade das NPs produzidas, e em particular a possibilidade da sua utilização com sensor para, por exemplo, a monitorização da temperatura de processos celulares será necessário avaliar a luminescência das NPs numa gama de temperaturas acima da temperatura ambiente, correspondente à gama de temperaturas aplicadas nos processos de terapia térmica utilizados para destruir células malignas.

Bibliografia

- (1) Kelkar, S. S.; Reineke, T. M. *Bioconjug. Chem.* **2011**, *22*, 1879–1903.
- (2) Abdel-mottaleb, M. M. A.; Beduneau, A.; Pellequer, Y.; Lamprecht, A. *Int. J. Pharm.* **2015**, *494*, 471–478.
- (3) Ruedas-Rama, M. J.; Walters, J. D.; Orte, A.; Hall, E. A. H. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *751*, 1–23.
- (4) Somers, R. C.; Bawendi, M. G.; Nocera, D. G. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 579–591.
- (5) Bruchez Jr, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Sci. New Ser.* **1998**, *281*, 2013–2016.
- (6) Wang, Y.; Mao, H.; Wong, L. B. *Talanta* **2011**, *85*, 694–700.
- (7) Edmonds, A. M.; Sobhan, M. a.; Sreenivasan, V. K. a.; Grebenik, E. a.; Rabeau, J. R.; Goldys, E. M.; Zvyagin, A. V. *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 506–513.
- (8) Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *nanotoday* **2007**, *2*, 18–28.
- (9) Maldiney, T.; Bessière, A.; Seguin, J.; Teston, E.; Sharma, S. K.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Dorenbos, P.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Scherman, D.; Richard, C. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 418–426.
- (10) Weissleder, R.; Ntziachristos, V. *Nat. Med.* **2003**, *9*, 123–128.
- (11) Zhang, F. *Photon Upconversion Nanomaterials*; 2015.
- (12) Auzel, F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–173.
- (13) Soares, M. R. N. Desenvolvimento de materiais luminescentes à base de Zircónia para aplicação em iluminação e como biomarcadores, Universidade de Aveiro, 2016.
- (14) Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Gourier, D.; Sharma, S. K.; Bessière, A.; Viana, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1790–1799.
- (15) Li, D.; Wang, Y.; Xu, K.; Li, L.; Hu, Z.; Zhao, H. *Opt. Mater. (Amst.)* **2015**, *42*, 313–318.
- (16) Seguin, J.; Pelle, F.; Maîtrejean, S.; Chermont, M. De; Chane, C.; Jolivet, J.; Gourier, D.; Bessodes, M.; Scherman, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. United States Am.* **2007**, *104*.
- (17) Sun, M.; Li, Z.-J.; Liu, C.-L.; Fu, H.-X.; Shen, J.-S.; Zhang, H.-W. *J. Lumin.* **2014**, *145*, 838–842.
- (18) Loménie, N.; Racocanu, D.; Gouaillard, A. *Advances in Bio-Imaging: From Physics to Signal Understanding Issues*; 2012.
- (19) Viana, B.; Bos, A. J. J.; Maldiney, T.; Richard, C.; Scherman, D.; Gourier, D. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1365–1373.
- (20) Rosticher, C.; Viana, B.; Maldiney, T.; Richard, C.; Chanéac, C. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 460–466.
- (21) Sharma, S. K.; Gourier, D.; Teston, E.; Scherman, D.; Richard, C.; Viana, B. *Opt. Mater. (Amst.)* **2016**, *XXX*, 1–8.
- (22) Maldiney, T.; Byk, G.; Wattier, N.; Seguin, J.; Khandadash, R.; Bessodes, M.; Richard, C.; Scherman, D. *Int. J. Pharm.* **2012**, *423*, 102–107.
- (23) Zhuang, Y.; Ueda, J.; Tanabe, S.; Dorenbos, P. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5502–5509.
- (24) Viana, B.; Sharma, S. K.; Gourier, D.; Maldiney, T.; Teston, E.; Scherman, D. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 879–887.
- (25) Bessière, A.; Jacquart, S.; Priolkar, K.; Lecointre, A.; Viana, B.; Gourier, D. *Opt. Express* **2011**, *19*, 10131–10137.
- (26) Allix, M.; Chenu, S.; Véron, E.; Poumeyrol, T.; Kouadri-Boudjelthia, E. A.; Alahraché, S.; Porcher, F.; Massiot, D.; Fayon, F. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1600–1606.
- (27) Zhuang, Y.; Katayama, Y.; Ueda, J.; Tanabe, S. *Opt. Mater. (Amst.)* **2014**, *36*, 1907–1912.
- (28) Gartia, R. K.; Chandrasekhar, N. *J. Alloys Compd.* **2016**, *683*, 157–163.
- (29) Dhak, P.; Gayen, U. K.; Mishra, S.; Pramanik, P.; Roy, A. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 1–6.
- (30) Hoffman, C. W. W.; Brown, J. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 63–79.
- (31) Santos, N. Desenvolvimento de fósforos à base de β -Ga₂O₃ e c-ZnGa₂O₄, Universidade de Aveiro, 2011.
- (32) Liang, Z.; Guang-Fu, J.; Feng, Z.; Zi-Zheng, G. *Chin. Phys. B* **2011**, *20*, 1–7.
- (33) Manjon, F. J.; Tiginyanu, I.; Ursaki, V. *Pressure-Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds*; Springer Series in Materials Science, 2014.
- (34) Hill, R. J.; Craig, J. R.; Gibbs, G. V. *Phys. Chem. Miner.* **1979**, *4*, 317–339.
- (35) López-Moreno, S.; Rodríguez-Hernández, P.; Muñoz, A.; Romero, A. H.; Manjón, F. J.; Errandonea, D.; Rusu, E.; Ursaki, V. *Ann. Phys.* **2011**, *1-2*, 157–167.
- (36) Mutlu, M.; Jaffari, G. H.; Aksoy, S.; Shah, S. I.; Firat, T. *J. Alloys Compd.* **2013**, *549*, 303–307.

- (37) Sampath, S. K.; Kanhere, D. G.; Pandey, R. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 3635–3644.
- (38) Kim, J. S.; Kang, H. I.; Kim, W. N.; Kim, J. I.; Choi, J. C.; Park, H. L.; Kim, G. C.; Kim, T. W.; Hwang, Y. H.; Mho, S. I.; Jung, M.; Han, M.; Kim, J. S.; Kang, H. I.; Kim, W. N.; Kim, J. I.; Choi, J. C.; Park, H. L. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *2029*, 3–6.
- (39) Gu, Z.; Liu, F.; Li, X.; Howe, J.; Xu, J.; Yuliang, Z.; Pan, Z. *J. Phys. Chem. Lett.* **2009**, 354–357.
- (40) Ryu, H.; Park, H. D. *J. Ind. Eng. Chem.* **1997**, *3*, 177–181.
- (41) Sharma, S. K.; Bessière, A.; Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Binet, L.; Viana, B.; Gourier, D. *J. Lumin.* **2014**, *155*, 251–256.
- (42) Sharma, S. K.; Gourier, D.; Viana, B.; Maldiney, T.; Teston, E.; Scherman, D.; Richard, C. *Opt. Mater. (Amst).* **2014**, *36*, 1901–1906.
- (43) García, J.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; JohnWiley & Sons, Ltd, 2005.
- (44) Klingshirn, C. F. *Semiconductor optics*; Springer, 1995.
- (45) Fox, M. *Optical Properties of Solids*; Oxford University Press, 2010.
- (46) Gaft, M.; Reisfeld, R.; Panczer, G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- (47) Zhuang, Y.; Ueda, J.; Tanabeb, S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 7849–7855.
- (48) Hirano, M.; Sakaida, N. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 1145–1150.
- (49) Chen, L.; Liu, Y.; Lu, Z.; Huang, K. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 247–251.
- (50) Jung, H.-K.; Park, D.-S.; Park, Y. C. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 43–51.
- (51) Hirano, M.; Okumura, S.; Hasegawa, Y.; Inagaki, M. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 797–801.
- (52) Dell'Aglio, M.; Gaudiuso, R.; De Pascale, O.; De Giacomo, A. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *348*, 4–9.
- (53) Hossein, M.; Fattahi, B. *Opt. Laser Technol.* **2015**, *75*, 188–196.
- (54) Min, K.; Ho, J. *J. Alloys Compd.* **2013**, *576*, 195–200.
- (55) Hasna, K.; Kumar, S. S.; Komath, M.; Varma, M. R.; Jayaraj, M. K.; Kumarb, K. R. *Phys.Chem.Chem.Phys* **2013**, *15*, 8106–8111.
- (56) Singh, S. C.; Zeng, H. *Nanomaterials Processing and Characterization with Lasers*; John Wiley & Sons, 2008.
- (57) *Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials*; 2012.
- (58) Zeng, H.; Du, X.; Singh, S. C.; Kulinich, S. A. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1333–1353.
- (59) Bonis, A. De; Lovaglio, T.; Galasso, A.; Santagata, A.; Teghil, R. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *353*, 433–438.
- (60) Fazio, E.; Santoro, M.; Lentini, G.; Franco, D.; Pietro, S.; Guglielmino, P.; Neri, F. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *490*, 98–103.
- (61) Alnassar, S. I.; Akman, E.; Oztoprak, B. G.; Kacar, E.; Gundogdu, O.; Khaleel, A.; Demir, A. *Opt. Laser Technol.* **2013**, *51*, 17–23.
- (62) Salminen, T. *Production of Nanomaterials by Pulsed Laser Ablation*.
- (63) Yan, Z.; Chrisey, D. B. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, *13*, 204–223.
- (64) Suji, T. T.; Kazaki, Y. O.; Suboi, Y. T.; Suji, M. *T. Japanese Journl Appl. Pghysics* **2007**, *46*, 1533–1535.
- (65) Tilaki, R. M.; Iraj, A.; Mahdavi, S. M. **2007**, 853–860.
- (66) Piriya Wong, V.; Thongpool, V.; Asanithi, P.; Limsuwan, P. *Procedia Eng.* **2012**, *32*, 1107–1112.
- (67) Al-mamun, S. A.; Nakajima, R.; Ishigaki, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *392*, 172–182.
- (68) Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*; Pearson.
- (69) Schroder, D. K. *Semiconductor material and device characterization*; 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- (70) Kaufman, E. N.; Abbaschian, R.; Barnes, P. A. *Characterization of materials*; John Wiley & Sons, 2003.
- (71) Safeera, T. A.; Johns, N.; Krishna, K. M.; Sreenivasan, P. V.; Reshmi, R.; Anila, E. I. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *181*, 21–25.
- (72) Sharma, S. K.; Bessière, A.; Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Binet, L.; Viana, B.; Gourier, D. *J. Lumin.* **2014**, *155*, 251–256.
- (73) Wang, Y.; Xu, K.; Li, D.; Zhao, H.; Hu, Z. *Opt. Mater. (Amst).* **2014**, *36*, 1798–1801.
- (74) Henderson, B.; Imbush, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; Oxford University Press, U.S.A, 1989.
- (75) Tokida, Y.; Adachi, S. *J. Appl. Phys.* **2012**, 112.
- (76) Jain, A.; Kumar, A.; Dhoble, S. J.; Peshwe, D. R. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *65*, 135–153.

- (77) Eeckhout, K. Van Den; Smet, P. F.; Poelman, D. *Materials (Basel)*. **2010**, 3, 2536–2566.